

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**ESTUDO COMPARATIVO ENTRE HIDRÓXIDO DE SÓDIO E**  
**HEXAMETAFOSFATO DE SÓDIO ATUANDO COMO**  
**DISPERSANTES QUÍMICOS DE ARGILA**

Relatório Final de Estágio  
(QMC 5510)

Estagiário: Edmar Martendal

Orientador: Berenice da Silva Junkes

Supervisor de Estágio: Clóvis Goulart de Bem

Florianópolis, SC

2004

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**ESTUDO COMPARATIVO ENTRE HIDRÓXIDO DE SÓDIO E**  
**HEXAMETAFOSFATO DE SÓDIO ATUANDO COMO**  
**DISPERSANTES QUÍMICOS DE ARGILA**

Relatório Final de Estágio  
(QMC 5510)

Estagiário: Edmar Martendal

Orientador: Berenice da Silva Junkes

Supervisor de Estágio: Clóvis Goulart de Bem

Florianópolis, SC

2004

## **Agradecimentos**

Gostaria de agradecer acima de tudo a Deus, por me levantar e me guiar pelo caminho certo em cada momento da minha vida.

À minha família, especialmente ao meu pai e à minha mãe, por me darem apoio incondicional durante toda minha vida.

Agradeço muito também à minha orientadora, professora Berenice, pela ajuda inestimável na realização deste trabalho.

Ao pessoal da CIDASC, especialmente ao Clóvis e ao Max, pela oportunidade de poder realizar meu estágio na companhia deles.

Especial agradecimento devo àqueles professores que, mesmo devido a complexidade do conteúdo e a falta de recursos, se empenharam para a realização de ótimas aulas, contribuindo assim para uma boa aprendizagem.

Por último, agradeço aos meus colegas, que durante o curso conseguiram fazer uma piada para cada situação adversa com a qual nos deparávamos, produzindo dessa forma um clima muito descontraído, tão necessário para superar cada obstáculo que a vida acadêmica nos proporcionava. Por isso desejo a eles muita sorte em suas vidas.

## RESUMO

A determinação do teor de argila em amostras de solo é de grande interesse para a agricultura. Em laboratórios de análise de solo, onde o volume de amostras a serem analisadas por dia é muito grande, é comum utilizar métodos simplificados, calibrados com base em um método padronizado. Uma técnica bastante utilizada se baseia na medida da densidade da suspensão obtida com a dispersão da amostra de solo em uma solução dispersante adequada. Para que essa técnica tenha resultados satisfatórios é necessário que se use um dispersante eficaz, ou seja, capaz de dispersar o máximo possível da argila presente na amostra. O presente trabalho, realizado no laboratório de análise de solo da CIDASC (Companhia Integrada de Desenvolvimento Agrícola de Santa Catarina) no período de agosto a dezembro de 2004, se trata de uma comparação entre os dispersantes químicos hexametáfosfato de sódio e hidróxido de sódio na eficácia da dispersão de 26 amostras de solo de SC. Foram construídas curvas de calibração do tipo % de argila em função da variação de densidade para cada uma das dezesseis soluções dispersantes empregadas. Foram utilizadas soluções somente com hidróxido de sódio, somente com hexametáfosfato de sódio e com misturas entre eles. O melhor dispersante foi escolhido em função do melhor coeficiente de correlação (e conseqüentemente menor desvio padrão). As porcentagens de argila das amostras foram obtidas segundo o método da pipeta, considerado padrão para tal determinação. As melhores soluções dispersantes foram  $\text{NaOH } 6,68 \text{ g L}^{-1} + (\text{NaPO}_3)_6 40,0 \text{ g L}^{-1}$  ( $R^2 = 0,966$  e  $\text{SD} = 3,43$ ),  $\text{NaOH } 6,68 \text{ g L}^{-1} + (\text{NaPO}_3)_6 20,0 \text{ g L}^{-1}$  ( $R^2 = 0,961$  e  $\text{SD} = 3,71$ ) e  $\text{NaOH } 20,0 \text{ g L}^{-1} + (\text{NaPO}_3)_6 40,0 \text{ g L}^{-1}$  ( $R^2 = 0,960$  e  $\text{SD} = 3,72$ ). Além da comparação entre os dispersantes, correlações entre propriedades físico-químicas e o grau de floculação das amostras dispersas em água foram realizadas. Correlações negativas foram encontradas com os teores (Na + K), (Al + Ca + Mg), P e pH em água. Correlação positiva foi encontrada com o teor de matéria orgânica.

## ABSTRACT

Determination of clay content in soil samples is of great interest for agriculture. In laboratories of soil analysis, where the volume of samples to be analyzed a day is large, it is common to use simplified methods, based upon a standard method. A largely employed technique is based on measuring the density of clay suspension, which is obtained through dispersion of soil sample in a suitable dispersion solution. So this technic can produce good results, it is necessary to make use of an efficient dispersing agent, that is, it must be able to disperse the higher content of clay present in the sample as possible. The purpose of this work, performed in laboratory of soil analysis of CIDASC (Companhia Integrada de Desenvolvimento Agrícola de Santa Catarina) in the period of August to December of 2004, is to compare the dispersing agents sodium hexametaphosphate and sodium hydroxide in efficiency on dispersion of 26 soil samples from Santa Catarina state. Calibration curves of %clay *versus* density of suspension-type were built for each one of the sixteen dispersing solutions employed. These solutions consisted of solutions only with hexametaphosphate and sodium hydroxide and mixtures between them. The best dispersing solution was chosen according to the graphic that displayed the best correlation coefficient (and consequently the lower standard deviation). The clay content of the samples was determined according to pippete method, considered standard for such a determination. The best dispersing solutions were: NaOH 6,68 g L<sup>-1</sup> + (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> 40,0 g L<sup>-1</sup> (R<sup>2</sup> = 0,966 and SD = 3,43), NaOH 6,68 g L<sup>-1</sup> + (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> 20,0 g L<sup>-1</sup> (R<sup>2</sup> = 0,961 and SD = 3,71) and NaOH 20,0 g L<sup>-1</sup> + (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> 40,0 g L<sup>-1</sup> (R<sup>2</sup> = 0,960 and SD = 3,72). Besides comparison among dispersion solutions, correlations between phisical and chemical properties of the samples and index of water nondispersible clay were performed. Negative correlations with content of (Na + K), (Al + Ca + Mg), P and pH measured in water were found. Positive correlation was found with organic matter content.

## SUMÁRIO

<b>Agradecimentos.....</b>	<b>II</b>
<b>Resumo.....</b>	<b>III</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>IV</b>
<b>Sumário.....</b>	<b>V</b>
<b>Lista de figuras .....</b>	<b>VII</b>
<b>Lista de tabelas e abreviaturas.....</b>	<b>VIII</b>
<b>1. Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1. Composição do solo.....	2
1.2. Mineralogia do solo.....	3
1.2.1. Minerais primários.....	4
1.2.2. Minerais secundários (minerais de argila).....	4
1.2.2.1. Grupo da Caulinita.....	6
1.2.2.2. Grupo das Micas.....	7
1.2.2.3. Grupo da Montmorilonita.....	7
1.2.2.4. Minerais com polímeros de alumínio nas entrecamadas.....	8
1.2.2.5. Grupo dos óxidos.....	8
1.3. Origem das cargas elétricas nos argilominerais.....	9
1.4. Estrutura dos solos.....	10
1.5. Importância da fração argila dos solos.....	11
1.6. Processos de adsorção.....	12
1.7. Colóides: dispersões e estabilidade coloidal.....	15
1.7.1. O fenômeno da dispersão/floculação das partículas coloidais.....	17

1.8. Métodos de determinação do teor de argila.....	23
<b>2. Objetivos.....</b>	<b>25</b>
2.1. Objetivos gerais.....	25
2.2. Objetivos específicos.....	25
<b>3. Materiais e Métodos.....</b>	<b>26</b>
3.1. Procedimentos experimentais.....	28
3.1.1. Método padrão (método da pipeta).....	28
3.1.2. Método utilizado no laboratório de análise de solo da CIDASC.....	29
<b>4. Resultados e Discussão.....</b>	<b>30</b>
<b>5. Conclusões.....</b>	<b>49</b>
<b>6. Referências Bibliográficas.....</b>	<b>51</b>

## Lista de figuras

	Pág.
<b>Figura 1.</b> Representação das unidades octaédrica e tetraédrica presentes na estrutura dos argilominerais.	5
<b>Figura 2.</b> Representação de duas partículas coloidais esféricas estabilizadas eletrostaticamente.	20
<b>Figura 3.</b> Gráfico de energia potencial total de interação entre partículas coloidais estabilizadas eletrostaticamente.	24
<b>Figura 4.</b> Curva comparativa entre os teores de argila obtidos pelo método padrão e pelo método utilizado na CIDASC.	33
<b>Figura 5.</b> Gráfico do erro relativo do método empregado no laboratório da CIDASC em relação ao método da pipeta.	34
<b>Figura 6.</b> Curva comparativa entre os teores de argila obtidos pelo método padrão e pelo método usual do laboratório corrigido pela curva relativa ao dispersante utilizado.	35
<b>Figura 7.</b> Correlação entre teor de argila e variação de densidade empregando água como dispersante.	36
<b>Figura 8.</b> Correlação entre teor de argila e variação de densidade empregando $[\text{NaPO}_3]_6$ 20,0g L <sup>-1</sup> como dispersante.	37
<b>Figura 9.</b> Correlação entre teor de argila e variação de densidade empregando $[\text{NaPO}_3]_6$ 40,0g L <sup>-1</sup> como dispersante.	37
<b>Figura 10.</b> Correlação entre teor de argila e variação de densidade empregando $[\text{NaPO}_3]_6$ 60,0g L <sup>-1</sup> como dispersante.	38
<b>Figura 11.</b> Correlação entre teor de argila e variação de densidade empregando NaOH 6,68 g L <sup>-1</sup> como dispersante.	38
<b>Figura 12.</b> Correlação entre teor de argila e variação de densidade empregando NaOH 20,0 g L <sup>-1</sup> como dispersante.	39
<b>Figura 13.</b> Correlação entre teor de argila e variação de densidade empregando NaOH 40,0 g L <sup>-1</sup> como dispersante.	39
<b>Figura 14.</b> Correlação entre teor de argila e variação de densidade empregando NaOH 6,68g L <sup>-1</sup> + $[\text{NaPO}_3]_6$ 20g L <sup>-1</sup> como dispersante.	40
<b>Figura 15.</b> Correlação entre teor de argila e variação de densidade empregando NaOH 6,68g L <sup>-1</sup> + $[\text{NaPO}_3]_6$ 40,0g L <sup>-1</sup> como dispersante.	40
<b>Figura 16.</b> Correlação entre teor de argila e variação de densidade empregando NaOH 6,68g L <sup>-1</sup> + $[\text{NaPO}_3]_6$ 60,0g L <sup>-1</sup> como dispersante.	41
<b>Figura 17.</b> Correlação entre teor de argila e variação de densidade empregando NaOH 20,0g L <sup>-1</sup> + $[\text{NaPO}_3]_6$ 20,0g L <sup>-1</sup> como dispersante.	41
<b>Figura 18.</b> Correlação entre teor de argila e variação de densidade empregando NaOH 20,0g L <sup>-1</sup> + $[\text{NaPO}_3]_6$ 40,0g L <sup>-1</sup> como dispersante.	42
<b>Figura 19.</b> Correlação entre teor de argila e variação de densidade empregando NaOH 20,0g L <sup>-1</sup> + $[\text{NaPO}_3]_6$ 60,0g L <sup>-1</sup> como dispersante.	42
<b>Figura 20.</b> Correlação entre teor de argila e variação de densidade empregando NaOH 40,0g L <sup>-1</sup> + $[\text{NaPO}_3]_6$ 20,0g L <sup>-1</sup> como dispersante.	43
<b>Figura 21.</b> Correlação entre teor de argila e variação de densidade empregando NaOH 40,0g L <sup>-1</sup> + $[\text{NaPO}_3]_6$ 40,0g L <sup>-1</sup> como dispersante.	43
<b>Figura 22.</b> Correlação entre teor de argila e variação de densidade empregando NaOH 40,0g L <sup>-1</sup> + $[\text{NaPO}_3]_6$ 60,0g L <sup>-1</sup> como dispersante.	44



## Lista de Tabelas

	Pág.
<b>Tabela 1.</b> As principais frações granulométricas do solo e suas dimensões.	3
<b>Tabela 2.</b> Concentração e valência e a relação com a espessura da dupla camada.	21
<b>Tabela 3.</b> Localização das amostras utilizadas no trabalho.	27
<b>Tabela 4.</b> Resultados das análises de rotina das amostras utilizadas.	31
<b>Tabela 5.</b> Teores de argila obtidos pelo método padrão e pelo método empregado no laboratório da CIDASC.	32
<b>Tabela 6.</b> Coeficientes de correlação ( $R^2$ ) e desvios padrões (SD) para cada solução dispersante utilizada.	44
<b>Tabela 7.</b> Coeficiente de correlação linear entre variação de densidade e a concentração total de sódio da solução dispersante.	46
<b>Tabela 8.</b> Correlação entre propriedades físico-químicas e o grau de floculação.	47

## Lista de abreviaturas

<b>CTC</b>	capacidade de troca de cátions
<b>nm</b>	nanômetro
<b>cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup></b>	centimol de carga por quilograma
<b>m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup></b>	metro quadrado por grama
<b>μm</b>	micrômetro
<b>PCZ</b>	ponto de carga zero
<b>ASE</b>	área superficial específica
<b>MO</b>	matéria orgânica

# 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da humanidade sempre dependeu das condições e da qualidade do solo. As civilizações que floresceram dispuseram de bons solos como base para seus recursos naturais e de produção. Da mesma forma que uma civilização pode atingir um alto grau de desenvolvimento se está de posse de uma terra fértil, o mau uso e como consequência disso o esgotamento dos recursos do solo, historicamente levou grandes civilizações à queda ou à busca de novas terras<sup>1,2</sup>.

A importância do solo é, portanto, histórica, fato que tem levado cientistas de várias áreas a definir para este um conceito. Porém, na verdade, dependendo do ponto de vista de quem está lidando com o solo, cada qual pode conceituá-lo de acordo com seu nível de conhecimento, não existindo então um conceito único e rígido. Três conceitos principais contribuem significativamente para seu entendimento<sup>1,2,3</sup>:

- a) O solo como um meio para o desenvolvimento das plantas: dessa forma o solo é o meio natural que provê as características necessárias para o crescimento vegetal, que são: fixação mecânica, calor, ar, água e nutrientes;
- b) O solo como produto de alteração das rochas: do ponto de vista da geologia, os solos são os produtos das alterações físicas e químicas de rochas e são tratados como tal;
- c) O solo como um corpo natural organizado: aqui o solo é visto como um corpo natural com características desenvolvidas de acordo com seu processo de formação que está condicionado a fatores ambientais com características físicas, químicas e mineralógicas.

## 1.1 Composição do Solo

Os solos contêm quatro componentes principais: substâncias minerais, matéria orgânica, água e ar, que estão distribuídos aproximadamente na proporção (v/v)<sup>1,2,4</sup>:

- água: 30 a 35%
- ar: 15 a 20%
- minerais: 45%
- matéria orgânica: 5%

É importante ressaltar que esses componentes estão altamente subdivididos e intimamente misturados, fato que favorece todos os tipos de reações químicas que acontecem no solo.

A fase líquida do solo constitui-se de água e substâncias minerais e orgânicas solúveis, formando o que se chama de solução do solo.

A fase gasosa do solo contém de 10 a 100 vezes mais dióxido de carbono e pouco menos oxigênio que a atmosfera normal. Em geral, as plantas não sobrevivem quando o teor de oxigênio no ar do solo é inferior a 10%<sup>1</sup>.

Na fase sólida mineral do solo encontram-se partículas de formas e tamanhos variáveis, que quanto ao diâmetro são classificadas em frações granulométricas. A Tabela 1 mostra essa classificação, de onde também pode ser visto que a fração granulométrica argila é a de menor tamanho, e, por isso, é a que apresenta maior área superficial por unidade de massa (área superficial específica), fato que a torna um sítio altamente ativo para a ocorrência de processos físico-químicos em fase heterogênea, principalmente processos de adsorção. Devido aos objetivos deste trabalho, será dada maior ênfase à composição química da fase sólida mineral do solo, especificamente à fração argila.

**Tabela 1** - As principais frações granulométricas do solo e suas dimensões<sup>1</sup>.

Frações granulométricas	Limites de diâmetro (mm)
Areia grossa	2,00 – 0,20
Areia fina	0,20 – 0,05
Silte	0,05 – 0,002
Argila	Abaixo de 0,002

## 1.2 Mineralogia do solo

A matéria mineral sólida do solo é constituída por minerais primários e por minerais resultantes da alteração destes, designados por minerais secundários. Os minerais primários encontrados no solo provêm da rocha a partir da qual esse solo se originou, persistindo mais ou menos inalterados na sua composição - são portanto herdados da rocha-mãe.

Os minerais secundários podem ocorrer no solo principalmente por 3 processos<sup>3,4</sup>:

- a) por síntese *in situ* de produtos resultantes da transformação dos minerais primários menos resistentes;
- b) por simples alteração da estrutura de determinados minerais primários verificada *in situ*;
- c) herdados diretamente da rocha-mãe.

### 1.2.1 Minerais primários

A determinação dos minerais primários do solo reveste-se de apreciável importância, visto que o conhecimento qualitativo e quantitativo de tais constituintes fornece indicações muito úteis em relação ao grau de evolução do solo e sobre a sua reserva mineral, encarada esta como uma fonte direta de elementos nutritivos essenciais para o desenvolvimento vegetal. O conhecimento dos minerais primários existentes nos solos tem, portanto, um elevado valor pedogenético e agronômico.

### 1.2.2 Minerais secundários (minerais de argila)

As argilas são essencialmente compostas por partículas cristalinas extremamente pequenas de um ou mais membros de um grupo relativamente restrito de minerais, para o qual se adaptou a designação genérica de minerais de argila (ou argilominerais)<sup>4</sup>. São essencialmente silicatos de alumínio hidratados, com magnésio ou ferro substituindo parcialmente o alumínio em alguns minerais e que, em alguns casos, incluem elementos alcalinos ou alcalino-terrosos como constituintes essenciais. Os minerais de argila mais freqüentes nos solos são principalmente minerais dos grupos da caulinita, da montmorilonita e das ilitas.

Os tipos de minerais de argila sintetizados no solo dependem principalmente de<sup>4,5</sup>:

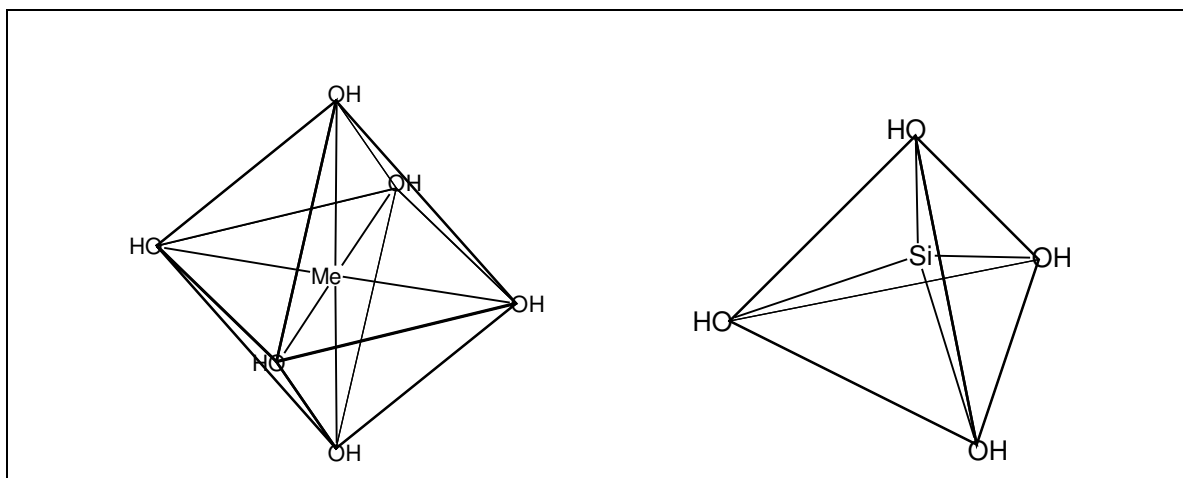
- razão Si:Al;
- proporção de elementos alcalinos e alcalino-terrosos da rocha-mãe;
- duração do período em que os elementos libertados se mantêm na zona de alteração;
- duração do período da alteração.

No retículo de íons de muitos argilominerais figuram as duas unidades seguintes:

- 1) unidade octaédrica: constituída por um íon central de alumínio, ferro ou magnésio e íons  $O^{2-}$  ou  $OH^-$  nos vértices, formando um octaedro;

- 2) unidade tetraédrica: formada por um íon de silício que ocupa o centro de um tetraedro cujos vértices são ocupados por ions  $O^{2-}$  ou, em certos casos,  $OH^-$ .

Uma representação das unidades octaédrica e tetraédrica pode ser vista na Figura 1.



**Figura 1** Representação das unidades octaédrica (onde Me é predominantemente alumínio, mas também pode ser ferro ou magnésio) e tetraédrica que estão presentes na estrutura dos argilominerais.

Estas duas unidades estruturais unem-se entre si por ligações covalentes formando lâminas. Unidades octaédricas repetidas constituem lâminas octaédricas; unidades tetraédricas repetidas constituem lâminas tetraédricas.

As unidades estruturais dos argilominerais são em geral formadas pela ligação de 2 ou 3 lâminas (1 ou 2 tetraédricas e 1 octaédrica) em camadas. Quando as camadas são compostas por uma lâmina tetraedra unida a uma lâmina octaedra, os argilominerais formados são denominados do tipo 1:1. Já quando as camadas são constituídas de duas lâminas tetraedrais e uma octaedra situada no meio destas, os argilominerais formados são denominados do tipo 2:1. As ligações entre as unidades de cada lâmina e entre as lâminas de cada camada são ligações com forte carácter covalente, o que se traduz em unidades estruturais mais fixas.

Em vários minerais de argila, a estrutura está eletrostaticamente desequilibrada, como resultado da substituição de íons durante a formação dos minerais, sem alteração das dimensões das unidades estruturais, sendo por isso denominadas substituições isomórficas. É o caso da substituição de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  ou de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  por  $\text{Li}^+$ , originando excesso de cargas negativas. As cargas negativas resultantes deste processo denominam-se intrínsecas ou permanentes ou independentes do pH. Esses minerais de argila são, por isso, negativamente carregados, apesar de que, em certas condições, possam apresentar zonas de carga positiva.

Como já foi citado, a ligação entre duas unidades estruturais (camadas) dá-se por ligações de hidrogênio e por forças de van der Waals. De acordo com a força da ligação entre as camadas, maior ou menor será a tendência de afastamento entre elas, podendo-se classificar os argilominerais em expansivos quando a ligação não é tão rígida ou não-expansivos quando a interação entre as camadas é muito forte. A distância entre duas camadas adjacentes denomina-se espaçamento basal, variando com o tipo de argilomineral. Quanto maior o espaçamento basal, maior a flexibilidade, mais fraca a ligação, maior tende a ser a área superficial específica e maior será a capacidade de troca de cátions<sup>3</sup>. Os principais minerais formadores de argila presentes no solo serão descritos a seguir.

### **1.2.2.1 Grupo da Caulinita**

A caulinita é um argilomineral do tipo 1:1, não expansivo e com espaçamento basal fixo de 0,72 nm. Os minerais do grupo da caulinita são constituídos por unidades deste tipo, contínuas e empilhadas umas sobre as outras. A fórmula química da caulinita é  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , mostrando que esta tem uma estrutura neutra e que não ocorreram processos de substituição isomórfica quando da formação desse mineral. As cargas que podem se originar na estrutura são, portanto, dependentes do pH do meio. As camadas adjacentes são mantidas unidas por ligações de hidrogênio. Desta forma, a estrutura é fixa e não se verifica entrada de líquido para o espaço entre as unidades quando a argila é umedecida

com água ou líquidos orgânicos, ou seja, apresenta baixa capacidade de retenção de água e de íons hidratados entre as camadas (capacidade de troca de cátions varia de 1 a 5  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ). A área superficial da caulinita está apenas dependente das suas faces externas, sendo relativamente pequena, fazendo com que a área superficial específica seja pequena (entre 5 e 30  $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )<sup>1,2,4</sup>.

### 1.2.2.2 Grupo das Ilitas (micas)

São argilominerais do tipo 2:1, não expansivos e com espaçamento basal fixo de 1nm, que impede a penetração de água ou íons. A forte ligação entre as camadas é feita por íons potássio aí situados. Há substituição isomórfica parcial de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ , que gera um excesso de cargas negativas na estrutura do mineral. O potássio entre as camadas neutraliza parte dessas cargas negativas, sendo o restante neutralizado por íons da solução do solo, fazendo com que a capacidade de troca de cátions varie de 20 a 50  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  conforme o grau de substituição. As principais micas são a muscovita, com a fórmula química  $[\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2]_n$ , e a biotita, cuja fórmula é  $(\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ . Uma importante transformação que ocorre com as micas nos solos é a substituição dos íons potássio por íons como sódio, magnésio, cálcio, hidrogênio, aumentando o espaçamento basal, a capacidade de retenção de água e a expansibilidade. O produto dessa alteração parcial é denominado de illita (mica pedogênica)<sup>1,2,3</sup>.

### 1.2.2.3 Grupo da Montmorilonita

A montmorilonita é um mineral do tipo 2:1, expansivo, com espaçamento basal que varia de 1nm, quando o espaço entre as camadas é ocupado apenas por íons potássio, a 2nm quando está ocupado por moléculas de água e cátions hidratados. Na formação da montmorilonita há sempre substituições isomórficas, sendo que predomina a substituição de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  na lâmina octaedral, fazendo com que o mineral adquira carga negativa e, por isso, alta capacidade de troca de cátions (50 a 160  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ). A fórmula química do mineral é



$[M^+(Al_3Mg(Si_8)O_{20}(OH)_4)]$ , onde M é um íon metálico monovalente, sendo que os cristais são bem pequenos, fato que juntamente com a capacidade de expansão contribuem para uma alta área superficial específica (cerca de  $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )<sup>1,2,4</sup>.

#### **1.2.2.4. Minerais 2:1 com intercalação de polímeros de alumínio nas entrecamadas**

Esses minerais ocorrem em ambientes ácidos e bastante intemperizados, pois estas condições são propícias para formação de polímeros de alumínio, que então preenchem de forma total ou parcial os espaços entre as camadas de argilominerais do tipo 2:1. Esse preenchimento muda em muito as propriedades físicas e químicas do mineral original, reduzindo a carga permanente, a área superficial interna, a capacidade de troca de cátions, a capacidade de expansão e contração, etc<sup>1,2,3</sup>.

#### **1.2.2.5. Óxidos**

Outra classe de compostos que ajudam a compor a fração argila dos solos são os óxidos. Os mais freqüentes são os de Fe, Al, Mn, e Ti, sendo que a quantidade presente será tanto maior quanto maior for o grau de intemperização do solo, já que estes são os produtos finais da alteração química de argilominerais que contém esses elementos. Os óxidos estão presentes no solo na forma hidratada, sendo que o mecanismo que retém as moléculas de água não é bem conhecido<sup>2</sup>.

Entre os óxidos de ferro, os mais abundantes são a goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) e a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). A goethita possui coloração amarela e a hematita coloração vermelha. Entre os óxidos de alumínio, a mais freqüente é a gibbsita ( $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ ), que não apresenta coloração. Como os argilominerais, os óxidos também se apresentam quimicamente no solo na forma de colóides. Não há processos de substituição isomórfica quando da formação desses minerais, e, por isso, as cargas que se originam na superfície destes são dependentes do pH, podendo ser

positivas ou negativas. Assim, de acordo com o pH do solo, eles atrairão cátions ou ânions, porém de maneira muito menos efetiva que argilominerais (com cargas permanentes ou não), pois a área superficial específica dos óxidos é de certa forma bem menor que dos argilominerais<sup>1,2</sup>.

### **1.3 Origem das cargas elétricas nos argilominerais e óxidos formadores de argila**

Como já foi citado anteriormente, quando da formação de argilominerais, a partir da alteração de minerais primários, podem ocorrer substituições de íons que formam a lâmina tetraedral e a lâmina octaedral ( $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  respectivamente) por íons de semelhante raio iônico, mantendo assim a mesma estrutura. Esse processo é chamado substituição isomórfica (pois não muda a forma do mineral original). As substituições mais comuns são de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  e de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Fe}^{2+}$ . Tais substituições desbalanceiam as cargas na estrutura do mineral, deixando-os com cargas negativas, chamadas de cargas permanentes.

Além desse processo, há também outro pelo qual as cargas sobre um componente da fração argila podem mudar. Como também já foi citado, a estrutura dos argilominerais e dos óxidos possuem muitos grupos  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{OH}$  na sua composição. Com isso, dependendo do pH no qual o solo se encontra esses grupos podem protonar ou desprotonar, alterando assim a carga sobre a estrutura do mineral. Ambos argilominerais e óxidos podem apresentar carga positiva, neutra ou negativa na sua estrutura total. O valor de pH no qual a carga no mineral é zero é chamado de ponto de carga zero (PCZ) ou ponto isoelétrico (PIE). Como o solo não é composto de somente um tipo de mineral, fala-se mais em ponto de carga zero de um determinado solo e não muito de um mineral especificamente<sup>1</sup>.

## 1.4 Estrutura dos solos

As partículas que compõem as frações granulométricas areia grossa, areia fina, silte e argila nos solos encontram-se unidas juntamente com a matéria orgânica, formando o que se chama de partícula de solo. Os diferentes tipos de agrupamento dessas partículas dão origem às diferentes estruturas do solo. Sete são as estruturas conhecidas<sup>2</sup>: achatada, colunar, prismática, em forma de bloco, nuciforme, granular e grumosa. Em cada tipo de estrutura a estabilidade dos agregados, ou seja, a força de interação entre os componentes das partículas de solo, são diferentes, bem como a maneira com que as partículas estão arranjadas. Eis alguns dos fatores que contribuem para diferentes estabilidades dos agregados<sup>6</sup>:

- a proporção relativa das frações granulométricas presentes no agregado;
- a composição química da fração argila, ou seja, os diferentes minerais que compõem a fração;
- o teor de argila presente no solo;
- a quantidade de óxidos presentes na fração argila;
- a quantidade de matéria orgânica presente no solo;
- a concentração e a natureza dispersante ou floculante dos cátions que servem de contra-íons das partículas de solo.

As frações coloidais do solo (argila e humo) são as que possuem caráter cimentante, ou seja, são elas as principais responsáveis pela estabilidade do agregado. A força de interação que mantém estável o agregado é de natureza elétrica e, por isso, está diretamente relacionada com os itens listados acima, visto que no intervalo de pH comumente encontrado nos solos (4-7) a matéria orgânica está praticamente toda negativamente carregada, os argilominerais estão em boa parte também com cargas negativas e os óxidos estão praticamente todos carregados positivamente. A atração eletrostática entre eles, desses com os outros minerais que compõem as outras frações do agregado e ainda entre as espécies iônicas presentes estabilizam o sistema. Além da atração eletrostática,

também estão envolvidos na agregação as ligações de hidrogênio e outras atrações de van der Waals.

## **1.5 Importância da fração argila dos solos**

A fração granulométrica argila é, devido às suas características coloidais e ácido-base, o centro reativo dos solos (juntamente com a matéria orgânica), afetando assim todas as propriedades físicas e químicas deste. Algumas características influenciadas pela fração argila dos solos<sup>2,3</sup>:

- 1) afeta a capacidade de retenção de água;
- 2) desempenha papel fundamental na agregação dos solos minerais;
- 3) afeta propriedades físicas importantes como a plasticidade, adesividade e tenacidade;
- 4) possui poder tamponante;
- 5) interage com a matéria orgânica;
- 6) grande capacidade de retenção de cátions;

Com relação à agregação dos solos e ao uso deste na agricultura, é desejável que os agregados possuam boa estabilidade, de maneira que propriedades importantes do solo como aeração e fluxo de água pelo perfil se mantenham adequadas<sup>7</sup>.

Entre todos esses itens, certamente o mais importante é a capacidade de retenção de cátions, pois é esta propriedade que em grande parte determina a capacidade de armazenamento de íons nutritivos das plantas pelos solos minerais e a imobilização parcial de alguns íons metálicos ou moléculas poluentes<sup>1</sup>. A retenção dos íons acontece basicamente pelo processo de adsorção física ou química, através da formação de complexos de esfera externa ou interna com a superfície das partículas coloidais de argila, respectivamente. Alguns conceitos e exemplos de reações serão dadas a seguir.

## 1.6 Processos de adsorção

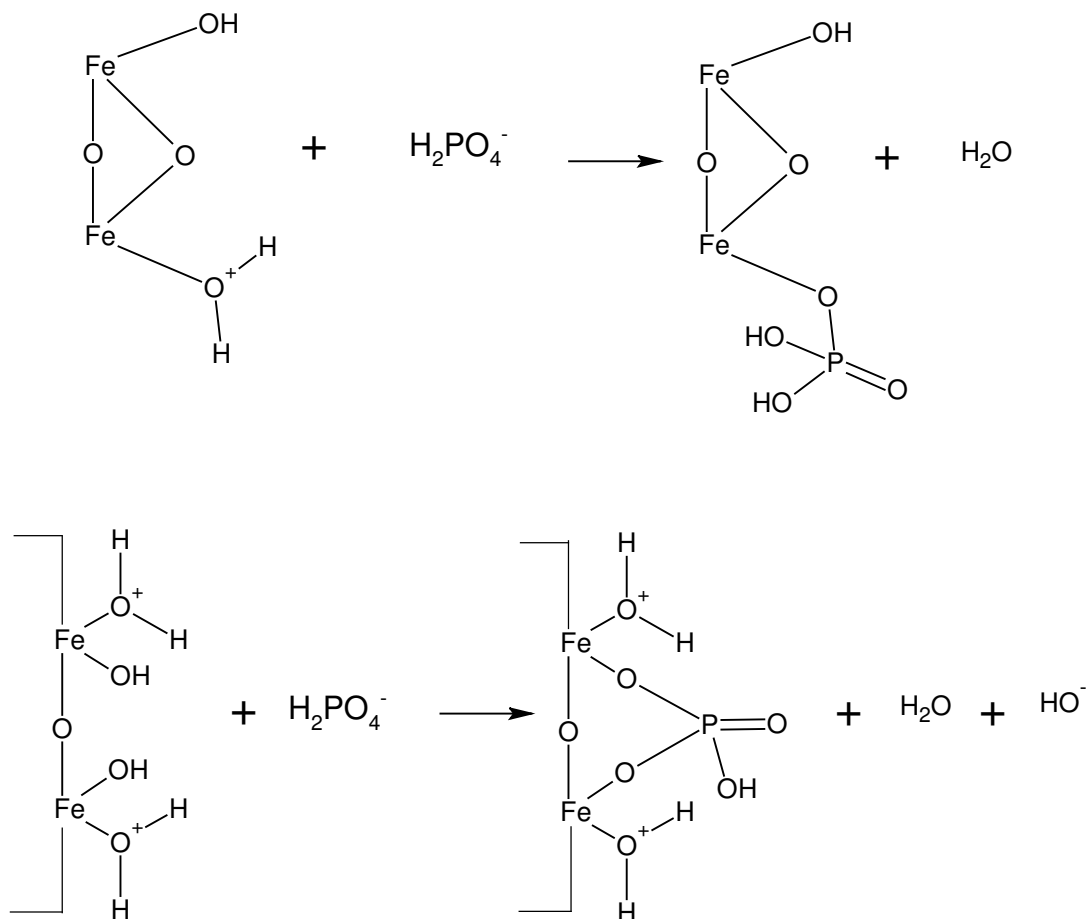
De uma forma geral, adsorção é o processo no qual uma espécie química (adsorbato) é retida sobre uma superfície (adsorvente), que pode ser a superfície de um metal (por exemplo,  $H_2$  adsorvido em paládio), ligas metálicas, óxidos metálicos, carvão (ácido acético adsorvido em carvão) ou a superfície de uma partícula coloidal (que é o caso dos cátions adsorvidos em argila). A adsorção da espécie sobre a superfície pode ser classificada quanto à força da interação que ocorre entre eles. Se a ligação é forte, ou seja, há ligação covalente entre o adsorvente e o adsorbato, o processo é chamado de quimissorção ou adsorção química; se a ligação se dá por forças de menor intensidade (do tipo de van der Waals) o processo é chamado adsorção física<sup>1</sup>.

Tanto a adsorção química quanto a física são responsáveis pela retenção de espécies iônicas na superfície coloidal dos argilominerais e óxidos. Quando tal adsorção ocorre, há a formação de um complexo de superfície, que é dito ser de esfera-interna quando há quimissorção, ou de esfera-externa quando há adsorção física.

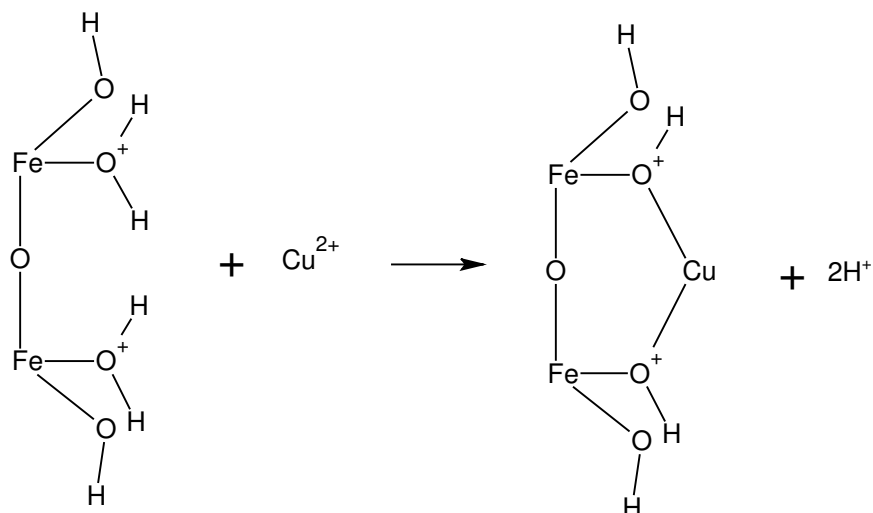
Complexos de esfera-externa são formados quando há interposição de pelo menos uma molécula de água entre o grupo funcional de superfície e o íon ou molécula da solução do solo. Portanto, não ocorre ligação covalente entre o adsorvente e o adsorbato, mas apenas atração eletrostática entre eles. Como no geral as partículas de solo estão negativamente carregadas, a adsorção de cátions prevalece em muito a de ânions por esse processo. A adsorção de ânions por esse processo ocorrerá somente quando a superfície da partícula estiver positivamente carregada ( $-OH_2^+$  ou  $-(OH)^+$ ) devido ao baixo pH ou aos óxidos presentes (os óxidos apresentam cargas positivas mesmo em pH elevado – PCZ elevado).

Complexos de esfera-interna são formados quando há ligação covalente entre o íon da solução do solo e o grupo funcional de superfície. Não há moléculas de água se interpondo entre eles. Nesse tipo de adsorção não há preferência em

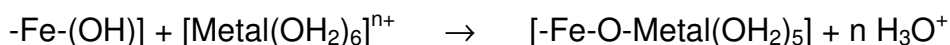
termos de quantidade na adsorção de cátions ou ânions. Um dos fenômenos de adsorção que ocorrem nos solos de maior importância é a quimissorção de fosfato por superfície de óxido, já que o fósforo é, juntamente com o nitrogênio e o potássio, um dos nutrientes mais importantes para o desenvolvimento dos vegetais. As reações são mostradas abaixo:



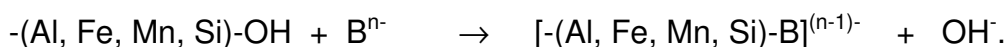
Seguem-se alguns outros exemplos de adsorção de íons por superfícies de minerais formadores de argila:



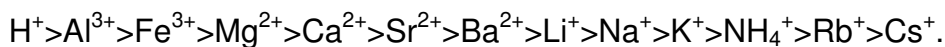
Uma reação genérica pode representar a adsorção de cátions:



A quimissorção de ânions pode ser representada por:



Pode-se perceber que essas reações são bastante favorecidas, ainda mais quando há formação de um ciclo de seis membros, que é bastante estável. Outro fator que determina a maior ou menor estabilidade do produto formado é a força da ligação entre o íon e o grupo funcional de superfície. De acordo com a teoria de ácidos e bases duros e moles<sup>8</sup>, ácidos duros tendem a se ligar mais fortemente a bases duras e vice-versa. No caso da quimissorção de cátions, a ligação é feita entre o oxigênio (uma base dura, alta relação carga/raio) e o cátion em questão. Portanto, quanto maior for a relação carga/raio do cátion mais forte será a adsorção. Essa generalização leva a uma série liotrópica (também chamada de série de Hofmeister), que considera a força decrescente de adsorção desses íons pela superfície dos argilominerais e óxidos:



No caso da quimissorção de ânions, a ligação se dá através do oxigênio do ânion com o grupo ácido da superfície (geralmente  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$ , que são ácidos duros). A força da ligação vai depender então da carga negativa efetiva sobre cada oxigênio. Por exemplo, o ânion  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $-3/4 = -0,75$ ) se liga mais fortemente que o ânion  $\text{NO}_3^-$  ( $-1/3 = -0,33$ ), por apresentar maior carga negativa por átomo de oxigênio. Para ânions a série liotrópica (simplificada) é :



No que se refere ao uso do solo para a agricultura fica claro o papel que a fração granulométrica argila assume na agregação dos solos e na capacidade de retenção de elementos nutritivos e água. Por isso, a natureza química-mineralógica, mas principalmente a quantidade de argila presente num solo destinado à agricultura se torna um dado de suma importância emitido nos laudos de análise de solos. Portanto, a elaboração e otimização de técnicas para a determinação laboratorial da porcentagem de argila dos solos são mais que justificadas. O objetivo geral deste trabalho é aprimorar uma técnica de determinação quantitativa de argila dos solos já utilizada no laboratório de análise de solos da CIDASC (Companhia Integrada de Desenvolvimento Agrícola de Santa Catarina).

Para o melhor entendimento do princípio da técnica de determinação do teor de argila, torna-se necessário estudar princípios da química de colóides, já que a argila se encontra no solo nessa forma, como já citado algumas vezes no texto.

## 1.7 Colóides, dispersões coloidais e estabilidade coloidal.

Uma dispersão coloidal consiste de um meio dispersor (a fase contínua) através da qual estão dispersas (distribuídas) as partículas coloidais. Essas partículas constituem a fase dispersa. Uma partícula é dita ser coloidal se ela



possui dimensão de 1 a  $10^3$  nm. Dispersões de partículas cujo tamanho é maior que  $1\mu\text{m}$  são geralmente chamadas de suspensão<sup>9</sup>.

A fase dispersa em sistemas coloidais pode ser um líquido, gás ou sólido. Se a fase dispersa é um sólido, uma distinção é feita quanto à natureza polimérica ou não-polimérica das partículas. Se as partículas são de natureza não-polimérica (por exemplo, um metal tal como o ouro, ou um sal inorgânico tal como iodeto de prata) refere-se a essa dispersão como sendo um *sol*. Se a fase dispersa é de natureza polimérica, a dispersão é chamada de *látex*. Dispersões de um líquido em outro são chamados de emulsões e de um gás em um líquido simplesmente de espuma<sup>10</sup>.

Uma dispersão coloidal na qual a fase dispersa permanece como partículas únicas, discretas e com longo tempo de vida é dita ser estável. Tal dispersão pode ser estável por motivos termodinâmicos ou cinéticos. No caso cinético, quando o sistema é estabilizado por interações eletrostáticas, o sistema é dito ser termodinamicamente metaestável<sup>9</sup>. O motivo pelo qual as partículas se mantêm dispersas é devido à superação das forças de atração entre elas, conseguida pela adição de um defloculante ou dispersante. Mas se as partículas do solo estão praticamente todas carregadas negativamente, como poderia haver atração entre elas para formar um agregado estável? A resposta está no princípio básico da eletroneutralidade: a quantidade de cargas negativas deve ser a mesma quantidade de cargas positivas, de modo que não existe de fato uma solução negativa ou positiva ou uma substância pura positiva ou negativa. Desse modo, as partículas são mantidas unidas pelos contra-íons positivos da solução do solo, servindo esses como uma “ponte”.

Sabendo-se que as forças de atração entre as partículas coloidais são intensas e de longo alcance, é necessário prover (para que haja estabilidade da dispersão) uma força repulsiva entre as partículas também de longo alcance e de intensidade tão forte quanto à de atração. Duas são as maneiras pelas quais isso pode ser feito: estabilização eletrostática e estabilização polimérica.

Na estabilização polimérica, as macromoléculas se adsorvem às partículas coloidais, fazendo com que a distância entre elas aumente de tal forma que as

forças de atração não prevaleçam mais. Esse tipo de estabilização é conhecido como estabilização estérica<sup>9</sup>.

Na estabilização eletrostática, a força que provoca dispersão é causada pela repulsão entre as duplas camadas elétricas que envolvem as partículas. Essas camadas, chamadas de camada difusa, se formam pela adição de um eletrólito adequado em uma concentração adequada. Substâncias que promovem a dispersão das partículas são chamadas de defloculantes ou dispersantes, enquanto aquelas que tendem a desestabilizar a dispersão (provocando floculação/coagulação) são chamadas de floculantes.

Os defloculantes mais amplamente utilizados para fazer a dispersão de amostras de solo são o hidróxido de sódio e o hexametáfosfato do sódio<sup>11,6,12,13,14</sup>.

### **1.7.1. O fenômeno da floculação e dispersão das partículas coloidais**

Um sistema de partículas coloidais estará no estado disperso ou floculado dependendo da resultante sobre as partículas das forças de atração e repulsão que estão atuando em determinada condição em que este sistema se encontra. Se as forças de atração superam as de repulsão, o sistema está prioritariamente floculado. Quando as forças de repulsão forem dominantes, o sistema estará majoritariamente na forma dispersa<sup>1,2</sup>. Para melhor compreender o fenômeno floculação/dispersão é preciso ter idéia da origem e natureza das forças repulsivas e atrativas que podem existir entre partículas coloidais.

=> Origem das forças atrativas

As forças de atração entre qualquer tipo de partícula (desprezando a força de atração gravitacional entre elas, que é muito pequena) são de natureza elétrica, podendo as cargas ou densidade de cargas se originar através da perda ou ganho de elétrons formando íons, por mecanismo dipolar no caso de moléculas polares ou por indução de dipolo, no caso de moléculas apolares. As forças atrativas que

se originam entre partículas são conhecidas como forças de van der Waals. A força de atração ou repulsão entre partículas com cargas completas positivas ou negativas (ou seja, entre íons) é mais conhecida como atração/repulsão coulombica<sup>9,15</sup>.

A atração de van der Waals pode se originar de três possíveis fontes:

- interação íon – dipolo;
- interação dipolo permanente – dipolo permanente (atração entre substâncias covalentes polares);
- dipolo permanente – dipolo induzido (entre substâncias covalentes polares e substâncias covalentes apolares);
- dipolo transitório (ou induzido) – dipolo transitório (entre espécies apolares)<sup>9,15</sup>.

Dipolos induzidos são formados quando há perturbação da distribuição eletrônica no átomo provocando uma diferença na distribuição de carga, induzindo assim a formação de um dipolo elétrico fraco. A perturbação se origina da mudança no campo elétrico do meio, causado pela aproximação de outro dipolo elétrico. Esse tipo de atração de van der Waals é chamada de forças de dispersão de London.

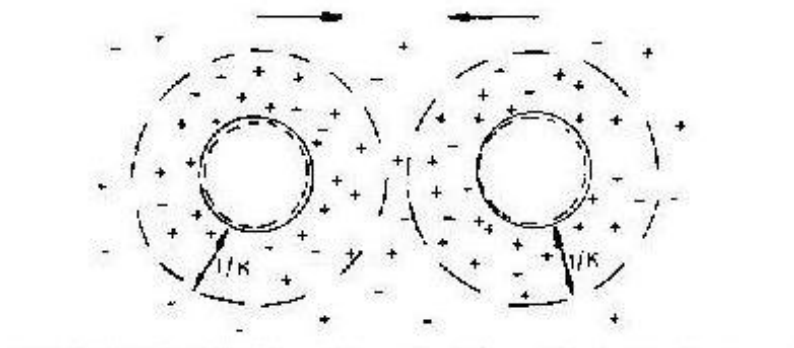
A atração de van der Waals entre dois átomos ou moléculas é de curto alcance (geralmente proporcional a  $1/d^6$ , onde  $d$  é a distância de separação). Entretanto, para uma partícula coloidal composta tipicamente de  $10^6$  a  $10^{10}$  átomos, cada átomo ou molécula de uma partícula atrai todos os átomos na outra partícula, e o efeito total é a geração de uma força de atração de longo alcance e de considerável magnitude.

Nas partículas coloidais de argila predominam as cargas superficiais negativas, devido às substituições isomórficas nos argilominerais e ao intervalo de pH em que comumente se encontra o solo. Porém, como também já visto, os óxidos de ferro e alumínio (os mais abundantes) presentes nos solos não sofrem processos de substituição isomórfica e apresentam cargas superficiais apenas dependentes do pH. Tais óxidos apresentam elevados pontos isoelétricos e possuem cargas positivas mesmo em pH elevado. O fato de coexistirem partículas

com cargas opostas em um meio contribuem ainda mais para a força de atração entre elas. Vários trabalhos já concluíram o papel agregante dos óxidos de ferro e alumínio presente no solo<sup>6,16,17,18</sup>.

⇒ Origem da força de repulsão entre as partículas coloidais carregadas.

Primeiramente, se as duas partículas possuem densidade de carga com o mesmo sinal, existe necessariamente uma força de repulsão coulombica entre elas. Outro fator que leva a repulsão entre partículas é o afastamento entre elas. Esse afastamento é devido à repulsão entre as camadas elétricas que se formam em volta das partículas carregadas. Essa camada é chamada de camada difusa e seu conceito foi introduzido por estudos de Gouy e Chapman. Segundo esses pesquisadores, há uma primeira camada de adsorção composta somente de íons de carga contrária a da superfície. Essa camada é chamada de camada de Stern. Os íons de mesma carga que a da superfície são obviamente repelidos. À medida que a distância em relação à superfície da partícula aumenta há uma tendência a difusão dos íons para contrabalançar os íons de carga oposta ao da partícula coloidal. Há uma mudança gradual na concentração relativa de cátions e ânions a medida em que há um afastamento da superfície, de maneira que no seio da solução a concentração destes é igual. À distância da superfície coloidal ao ponto onde a concentração de cátions e ânions é igual é dado o nome de dupla camada difusa elétrica. É dita dupla pois nesse intervalo estão compreendidas a camada de Stern e a camada difusa. A principal força de repulsão entre partículas coloidais carregadas é devido à repulsão coulombica mútua entre as duplas camadas elétricas<sup>1,10,15,9</sup>. A Figura 2 é uma representação de duas partículas esféricas negativamente carregadas envoltas pela dupla camada difusa.



**Figura 2.** Representação de duas partículas coloidais esféricas estabilizadas eletrostaticamente.  $1/k$  é a espessura da dupla camada difusa.

A espessura da dupla camada elétrica é também de grande importância na determinação da ordem de grandeza da força de repulsão entre as partículas. Os principais fatores que afetam a espessura da dupla camada são a concentração e a valência dos eletrólitos presentes no meio dispersor. Na verdade, concentração e valência atuam conjuntamente sendo então a força iônica do meio dispersor o principal fator que determina a espessura da dupla camada difusa. A expressão deduzida para estimar a espessura da dupla camada é a seguinte<sup>10</sup>:

$$k^{-1} = \left[ \frac{\epsilon_r \epsilon_0 RT}{2 F^2 \mu} \right]^{1/2}, \text{ onde:}$$

- $k^{-1}$ : a espessura da dupla camada elétrica – obtida em metro;
- $\epsilon_r$ : constante dielétrica - 80 para água a 25°C;
- $\epsilon_0$ : permissividade -  $8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ;
- $R$ : constante dos gases ideais -  $8,315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ;
- $T$ : temperatura em kelvin;
- $F$ : constante de faraday -  $96485,31 \text{ C mol}^{-1}$ ;
- $\mu$ : força iônica da solução – em  $\text{mol m}^{-3}$ , sendo que  $\mu = (1/2) \sum c_i Z_i^2$ .

A tabela 2 indica a espessura da dupla camada difusa em função da valência e concentração de diferentes tipos de eletrólito (1:1 e 2:1).

**Tabela 2.** Concentração e valência e a relação com a espessura da dupla camada

Concentração (mol L <sup>-1</sup> )	Espessura da dupla camada (nm)	
	1:1	2:1 ou 1:2
10 <sup>-5</sup>	96,2	55,5
10 <sup>-3</sup>	9,62	5,55
10 <sup>-1</sup>	0,962	0,555

Percebe-se a influência marcante que o aumento da concentração e da carga do ânion ou cátion na contração da dupla camada difusa.

-O fenômeno da dispersão das partículas coloidais

Para que ocorra o máximo de dispersão numa amostra onde haja partículas coloidais é necessário prover condições para que sejam maximizadas as forças de repulsão e minimizadas as de atração entre as partículas coloidais. Fatores que influenciam o fenômeno da dispersão/floculação:

- 1) pH da suspensão;
- 2) tipo e concentração de eletrólito;
- 3) adsorção específica;
- 4) adsorção de polímeros.

Para que a dispersão das partículas seja maximizada é importante que todas as partículas presentes estejam carregadas negativamente (no caso das partículas coloidais de argila). Para que isso se torne possível, deve-se manter o pH da suspensão bem acima do ponto isoelétrico da amostra. Outra maneira com que isso pode ser feito é através da adição de uma espécie cuja adsorção seja favorecida. Já foi visto que a adsorção de ânions pode provocar a mudança da carga superficial de minerais de argila. É o que acontece quando estão presentes na solução íons polieletrólitos como o poli (acrilato de sódio), o pirofosfato de sódio, ou o hexametáfosfato de sódio, entre outros<sup>15</sup>. Tal qual ocorre a adsorção

de fosfato ocorre também a adsorção de polieletrólitos fosfatados, com aumento das cargas negativas superficiais<sup>1,19</sup>.

A adsorção de polímeros e uma conseqüente estabilização estérica (polimérica) da dispersão também é possível, porém essa técnica é mais utilizada para estabilização de dispersões em que as partículas não estejam eletricamente carregadas<sup>9</sup>.

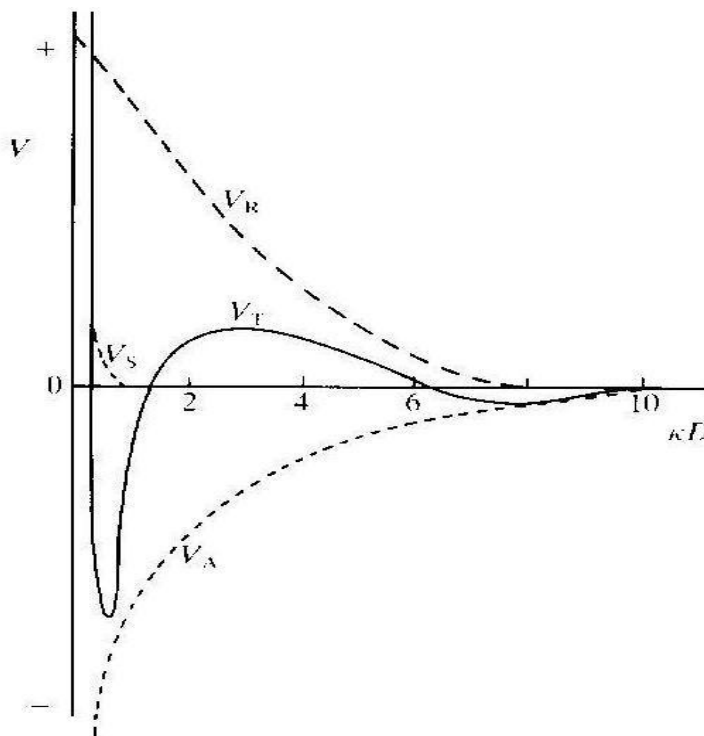
O aumento da espessura da dupla camada difusa é um fator primordial para que haja uma repulsão eficaz das partículas coloidais e com isso uma dispersão mais efetiva. Uma primeira interpretação da relação entre a espessura da dupla camada em função da força iônica do meio pode levar a conclusões equivocadas. Como o aumento de  $k^{-1}$  (chamado de comprimento de Debye) tende a diminuir a força de interação e conseqüentemente aumentar a de repulsão entre as partículas e assim provocar uma maior dispersão, pode-se pensar matematicamente que se a força iônica do meio dispersor tender a zero, a espessura da dupla camada tenderia ao infinito, e, com isso, haveria uma dispersão máxima. Porém, isso não é verdadeiro. Na verdade há uma distância (não infinita) entre as duplas camadas para que haja uma repulsão máxima entre elas, de modo que, para que essa distância seja alcançada, uma quantidade adequada de eletrólito deve ser adicionada à dispersão. Com isso a utilização do eletrólito adequado na concentração otimizada é mais que necessária<sup>15</sup>. Esse fato pode ser observado pelo gráfico geral de energia potencial de interação de uma dispersão coloidal estabilizada eletrostaticamente em função da distância de separação entre as partículas (Fig. 3). O gráfico é obtido pela soma da energia de repulsão eletrostática (energia de interação positiva) com a atração de van der Waals (energia de interação negativa). Há três pontos principais no gráfico: dois pontos de mínimo e um ponto de máximo. Há ainda que se observar o comportamento da curva quando a distância de separação tende a zero e quando esta tende ao infinito. Tanto o mínimo primário quanto o secundário são uma conseqüência da atração de van der Waals. De acordo com a “profundidade” do mínimo primário, pode acontecer uma floculação mais ou menos rápida. Já a magnitude do mínimo secundário é sempre menor, fato que leva o sistema a

flocular a uma taxa significativamente mais lenta que no mínimo primário. O máximo primário corresponde à distância entre as partículas coloidais que ocorre o máximo de repulsão, e, conseqüentemente, leva o sistema a um estado de maior dispersão. Com relação aos extremos, percebe-se que quando as partículas se aproximam muito, a energia potencial de repulsão tende a um valor extremamente alto, que corresponde à energia potencial para unir duas partículas com cargas opostas. Já quando a distância entre as partículas aumenta muito, as contribuições da energia de repulsão e de atração para a energia total de interação tende a se tornar igual. Quando isso ocorre há idêntica probabilidade do sistema estar disperso ou floculado/coagulado, visto que em ambas as formas a contribuição para a energia total é a mesma. Vale ainda dizer que um sistema de partículas coloidais estabilizado eletrostaticamente é apenas termodinamicamente metaestável, ou seja, este é estável por motivos cinéticos e não termodinâmicos. Portanto, uma dispersão (ou suspensão) eletrostaticamente estabilizada (como as suspensões de argila) tende, com o tempo, a atingir um estado de equilíbrio majoritariamente deslocado para a forma floculada.

## **1.8. Métodos de determinação do teor de argila**

A fração que forma a suspensão coloidal em água é a fração argila. Por isso, consoante a quantidade de argila presente no solo, propriedades da suspensão como turbidez, viscosidade, densidade, são afetadas, podendo estas ser utilizadas para correlacionar com o teor de argila na amostra, obtido por um método padrão. A variação da densidade da suspensão obtida após dispersão é uma excelente alternativa quando há um grande número de amostras, já que a densidade da suspensão pode ser facilmente lida, necessitando para tal um equipamento tão simples quanto um densímetro e um equipamento para agitação. O método padrão empregado para a determinação do teor de argila do solo é chamado método da pipeta<sup>11</sup>, sendo considerado como padrão para a construção de curvas de calibração que objetivam a determinação rápida e prática do teor de argila no solo.





**Figura 3.** Energia potencial total de interação entre partículas coloidais estabilizadas eletrostaticamente.  $V_R$  é a energia de repulsão;  $V_A$  é a energia de atração;  $V_T$  é a soma  $V_R + V_A$ .

Nesse método o solo é tratado com um dispersante químico seguido de agitação mecânica para a dispersão total da argila. A suspensão é peneirada, de maneira que ficam retidas as frações granulométrica areia grossa e areia fina e permanecem na suspensão as frações silte e argila. Permite-se que essa suspensão sedimente por um tempo pré-determinado de acordo com a temperatura. Como a fração silte tem maior tamanho, esta sedimentará mais rapidamente, restando em suspensão somente a fração argila. Essa suspensão é então coletada por uma pipeta, seca em estufa e pesada.

Já o método de determinação de argila usado no laboratório de análise de solos da CIDASC se baseia na mudança da densidade da solução dispersante quando a argila do solo se dispersa nessa solução. Verificou-se a proporcionalidade entre a variação da densidade (densidade da suspensão de

argila – densidade do dispersante) e o teor de argila dos solos, construindo-se desta forma uma curva de calibração para o método. Essa curva foi construída com 52 solos do Rio Grande do Sul e Santa Catarina da seguinte forma: o teor de argila dos solos foi determinado pelo método da pipeta e a densidade das suspensões foram medidas após dispersão com hidróxido de sódio 6,68g/L ( $0,167\text{mol L}^{-1}$ ).

Técnicas também utilizadas, porém muito mais em trabalhos de pesquisa e não em determinações diárias, envolvem o uso de ultra-som para a dispersão das amostras no lugar da dispersão química<sup>14</sup> ou aliada a esta.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Como objetivo geral pretende-se aprimorar a técnica utilizada no laboratório de análise de solo da CIDASC para a determinação do teor de argila em amostras de solo destinados à agricultura.

### **2.2 Objetivos específicos**

Especificamente os objetivos deste trabalho são:

- 1) Testar e avaliar o comportamento de dezesseis soluções dispersantes consistindo de hidróxido de sódio e hexametáfosfato de sódio na dispersão de amostras de solo, com o objetivo de melhor correlacionar densidade da suspensão e teor de argila das amostras;
- 2) Comparar os resultados do teor de argila obtido pelo método utilizado rotineiramente pelo laboratório da CIDASC com os resultados obtidos pelo método padrão;

- 3) Correlacionar características físico-químicas das amostras já determinadas nas análises de rotina do laboratório com a facilidade / dificuldade de dispersão;
- 4) Com a análise dos resultados obtidos, propor uma otimização do método já utilizado através da mudança do dispersante.

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

Foram escolhidas 26 amostras de solo provenientes do estado de Santa Catarina que já haviam sido utilizadas nas análises de rotina do laboratório da CIDASC. Na Tabela 3 encontra-se a localização de cada amostra utilizada no trabalho. O critério para a escolha se baseou nos teores de argila já determinados pelo método utilizado pelo laboratório da CIDASC. Foram selecionadas amostras contendo teores de argila desde baixos (5%) até altos (>70%). O preparo das amostras para todas as análises foi realizado como descrito abaixo:

- 1) secagem em estufa a 40-45°C com circulação forçada durante no mínimo 48 horas;
- 2) moagem das amostras em moinho com almofariz de aço inoxidável e pistilo giratório de ferro;
- 3) homogeneização do tamanho das partículas através de peneiração em peneira de 2mm de diâmetro.

Esses três procedimentos de preparação permitem uma homogeneização ótima das amostras e também que elas possam ser guardadas por longo período sem perdas de suas características.

**Tabela 3.** Localização das amostras utilizadas no trabalho.

Amostra	Localidade	Amostra	Localidade
1	Laguna	14	P. Castelo Branco
2	Araranguá	15	Bela Vista do Toldo
3	Morro Grande	16	Ponte Serrada
4	São João do Sul	17	Mafra
5	Meleiro	18	Angelina
6	Timbé do Sul	19	Joaçaba
7	Mafra	20	Blumenau
8	Mafra	21	Criciúma
9	Timbé do Sul	22	Frei Rogério
10	Criciúma	23	Meleiro
11	Florianópolis	24	Mafra
12	Tangará	25	Videira
13	Turvo	26	Caçador

Cada amostra foi submetida quatro vezes ao método da pipeta (utilizando como dispersante hidróxido de sódio  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) para determinação do teor de argila. Os valores foram submetidos ao teste  $Q_{90\%}$  para rejeição de resultados, e foi calculado o valor médio com os valores aceitos. Posteriormente, cada amostra de solo foi submetida ao método usual empregado pelo laboratório da CIDASC para determinação da densidade da suspensão. Dezesesseis soluções dispersantes (em meio aquoso) foram utilizadas em cada amostra. As concentrações utilizadas foram (em  $\text{g L}^{-1}$ ):

- NaOH - 6,68; 20,0 e 40,0;
- $(\text{NaPO}_3)_6$  - 20,0; 40,0 e 60,0;
- NaOH +  $(\text{NaPO}_3)_6$  - 6,68+20,0 ; 6,68+40,0 ; 6,68+60,0 ; 20,0+20,0 ; 20,0+40,0 ; 20,0+60,0 ; 40,0+20,0; 40,0+40,0 e 40,0+60,0.
- Dispersão somente em água

A concentração  $6,68\text{ g L}^{-1}$  de hidróxido de sódio foi escolhida para a comparação com os resultados da curva de calibração utilizada usualmente pelo laboratório da CIDASC. As concentrações de hexametáfosfato foram escolhidas com base na concentração geralmente utilizada em vários laboratórios e indicada no Manual de Métodos de Análise de Solo<sup>4</sup>, que é de  $35,7\text{ g L}^{-1}$ . Também foi seguida a orientação deste Manual de adicionar  $7,94\text{ g}$  de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  anidro a cada  $35,7\text{ g}$  de hexametáfosfato de sódio em todas as soluções. Escolheu-se  $20$ ,  $40$  e  $60\text{ g L}^{-1}$  em virtude de atualmente estar sendo utilizada a concentração  $40\text{ g L}^{-1}$ . A escolha das misturas entre os dispersantes surgiu da idéia de que alguma destas produziria melhor dispersão.

Para cada solo individualmente o melhor dispersante é aquele que provoca maior variação da densidade. Porém, como o volume de amostras/dia é muito grande, torna-se inviável fazer para cada solo a dispersão com uma solução diferente, mesmo porque seria necessário trabalhar com várias curvas de calibração (uma para cada dispersante). Em vista disso, a escolha do melhor dispersante é feita através da curva de variação de densidade versus teor de argila que apresentar melhor coeficiente de correlação, ou seja, o melhor dispersante será aquele que na média provocar uma variação na densidade menos aleatória.

### 3.1 Procedimentos experimentais

#### 3.1.1 Método padrão (método da pipeta)

- 1) Pesar  $10\text{ g}$  (em balança analítica de precisão  $0,0001\text{ g}$ ) de uma amostra de solo ( $m_{\text{amostra}}$ ) em copo plástico de  $125\text{ mL}$ . Adicionar  $50\text{ mL}$  de água e  $5\text{ mL}$  de solução dispersante ( $\text{NaOH } 1,0\text{ mol L}^{-1}$  ou  $[\text{NaPO}_3]_6 35,7\text{ g L}^{-1} + \text{Na}_2\text{CO}_3 7,94\text{ g L}^{-1}$ ). Agitar com bastão de vidro e deixar repousar durante a noite. Preparar também uma prova em branco para a obtenção do resíduo de dispersante. Na prova em branco todo o procedimento é realizado, porém é claro sem a adição da amostra de solo.

- 2) Transferir o conteúdo do copo plástico para copo metálico do agitador elétrico adicionando água até que o volume fique em torno de 150mL. Agitar durante 15 minutos.
- 3) Passar o conteúdo pela peneira de malha 0,053mm, levando-o para uma proveta de 500mL. Completar o volume da proveta e homogeneizar a suspensão agitando com bastão de vidro.
- 4) Deixar sedimentar por um período de 4 horas. Após esse tempo, com uma pipeta de 25mL coletar a suspensão.
- 5) Transferir o conteúdo da pipeta para cápsula de porcelana previamente seca em estufa e pesada (ou béquer) e evaporar completamente a suspensão em estufa a 110° durante uma noite. Esfriar em dessecador e pesar. Por diferença de peso obtém-se a massa de argila + resíduo de dispersante ( $m_{\text{arg.} + \text{disp.}}$ ). Para o branco obtém-se a massa de dispersante ( $m_{\text{disp.}}$ ).
- 6) Calcula-se a porcentagem de argila pela expressão:

$$\% \text{arg} = \frac{\{[(m_{\text{arg.} + \text{disp.}}) - (m_{\text{disp.}})] \times (500/25)\} \times 100}{(m_{\text{amostra}})}$$

### 3.1.2 Método utilizado no laboratório de análise de solo da CIDASC

Este método foi aprovado na XVI Reunião anual dos laboratórios integrantes da ROLAS em Florianópolis, setembro de 1984.

- 1) Colocar 10g de solo em frasco de vidro;
- 2) Adicionar 15mL de solução dispersante e deixar repousar durante 15 a 18 horas;
- 3) Após esse tempo, adicionar uma bolinha de vidro e 60mL de água. Tampar os frascos e proceder à agitação em agitador horizontal (120 oscilações por minuto) por 2 horas;

- 4) Transferir a suspensão para tubo de PVC de 275mm de altura e 20mm de diâmetro interno;
- 5) Manter os tubos na posição vertical por duas horas e meia para estabilização da densidade;
- 6) Introduzir o densímetro cuidadosamente e fazer a leitura;
- 7) Através da curva de calibração obter a porcentagem de argila.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição química do complexo de troca do solo tem um papel importantíssimo nas características deste quanto à sua qualidade para o uso na agricultura. Além disso, juntamente com o teor de matéria orgânica, determinação do pH do solo e teor de argila, a quantificação dos nutrientes disponíveis permite inferir em propriedades físicas do solo, como maior ou menor dispersibilidade, capacidade de retenção de água, etc.

Na tabela 4 encontram-se listados os resultados obtidos pela CIDASC das análises químicas e físicas das amostras de solo utilizadas no trabalho. As unidades de concentração para fósforo, sódio e potássio apresentados na tabela 2 quando divididas por 10 dão o valor em  $\text{mg dm}^{-3}$  de solo. Já as unidades para Al, Ca e Mg são apresentadas em  $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$  de solo (lê-se: centimol de carga por decímetro cúbico de solo), lembrando que a concentração de  $\text{C mol L}^{-1}$  de um íon  $\text{A}^{n+}$  equivale a  $(nC)\text{mol}$  de carga por litro. A unidade para a matéria orgânica (MO) é porcentagem em volume (massa de matéria orgânica em 100mL de solo). O pH do solo é medido três vezes, sempre na relação solo:solução de 1:1 (v/v). Mede-se o pH em água, em solução de  $\text{CaCl}_2$  0,01M e numa solução chamada SMP. O pH em água é uma medida da acidez ativa do solo. O pH em solução de cloreto de cálcio é útil para se fazer uma estimativa se predominam cargas positivas ou negativas na superfície dos minerais de argila. Se as cargas negativas são dominantes, o pH em solução de  $\text{CaCl}_2$  será menor que o pH em água, pois o íon  $\text{Ca}^{2+}$  desloca o próton adsorvido por efeito de concentração, fazendo com que este passe para a solução do solo e assim diminua o pH.

**Tabela 4.** Resultados das análises de rotina das amostras utilizadas.

solo	%arg	pH <sub>H2O</sub> <sup>a</sup>	SMP <sup>b</sup>	pH <sub>CaCl2</sub> <sup>c</sup>	P	K	Na	MO <sup>d</sup>	Al	Ca	Mg
1	5	7,6	7,5	7,0	11,6	17	123	5,5	-	10,9	0,5
2	9	6,9	7,3	6,1	>50	64	22	5,2	-	2,4	0,9
3	11	4,8	6,0	4,2	2,2	37	58	2,3	0,5	2,0	0,4
4	13	6,2	6,0	5,8	14,6	179	12	3,4	-	6,2	1,8
5	14	5,4	6,2	5,0	23,0	149	112	1,9	-	7,4	2,8
6	50	4,6	5,0	4,1	9,9	105	255	5,3	2,2	2,6	2,4
7	18	6,0	6,1	5,5	7,9	97	10	2,3	-	6,0	2,0
8	21	4,5	4,6	4,1	1,2	161	11	5,0	4,3	3,5	1,0
9	22	5,1	6,0	4,4	3,1	33	25	2,4	0,8	2,3	0,7
10	27	5,2	5,4	4,7	1,7	60	29	1,8	0,6	7,9	0,5
11	28	6,1	6,6	5,7	>50	82	24	2,5	-	4,1	1,9
12	34	6,4	6,4	6,0	34,8	255	16	3,0	-	15,3	5,0
13	36	5,2	5,6	4,6	2,9	45	65	1,8	-	7,1	3,5
14	40	5,2	5,6	4,7	1,8	235	14	2,8	0,6	9,8	3,2
15	40	5,8	6,0	5,3	9,6	150	15	2,0	-	5,8	3,6
16	70	4,5	4,6	4,0	1,1	21	3	1,3	4,1	0,8	0,1
17	44	5,4	5,7	5,0	3,9	130	10	3,2	0,6	5,5	2,3
18	50	5,0	5,7	4,6	13,2	75	25	3,6	0,5	3,9	1,7
19	52	4,9	5,2	4,4	0,4	37	4	1,4	1,3	3,9	1,1
20	53	4,0	5,2	3,7	1,4	33	14	2,7	1,8	1,2	0,8
21	57	4,5	4,6	3,9	1,3	29	10	4,0	2,4	2,6	0,8
22	58	6,8	6,4	6,4	>50	390	10	4,3	-	11,3	5,7
23	61	4,8	5,4	4,3	2,9	145	34	1,3	0,9	4,2	1,6
24	32	4,1	4,6	3,7	3,5	54	12	2,4	4,5	0,9	0,3
25	64	4,5	4,4	4,0	2,6	41	6	3,6	5,4	3,8	0,7
26	68	6,4	6,5	5,9	2,0	103	10	4,0	-	11,6	5,4

<sup>a</sup> pH medido em água/solo:1/1(v/v); <sup>b</sup> pH medido em SMP/solo:1/1(v/v); <sup>c</sup> pH medido em CaCl<sub>2</sub> 0,01M/solo:1/1(v/v); <sup>d</sup> teor de matéria orgânica.

Já o pH medido em SMP é uma medida da acidez potencial do solo. A solução SMP é um tampão de pH 7,5 com capacidade tamponante conhecida. Portanto, o pH medido nessa solução é relacionado com a quantidade de calcário necessária para correção da acidez do solo.



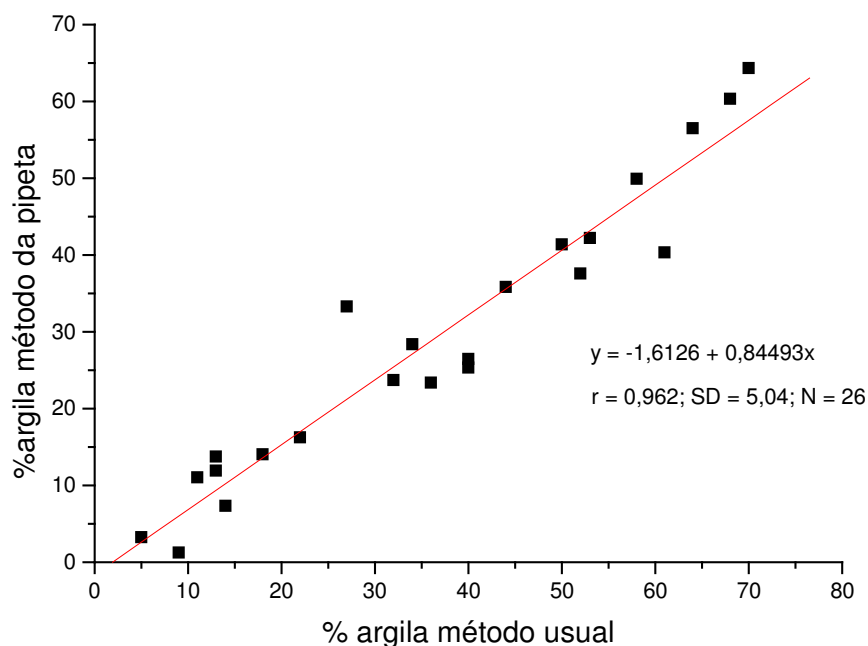
As concentrações obtidas não correspondem às quantidades totais desses elementos encontrados no solo, e sim às quantidades extraíveis, que são consideradas como disponíveis para a utilização pelas plantas. As quantidades extraíveis correspondem às espécies adsorvidas nas superfícies das partículas coloidais de argila através de complexos de esfera externa e às espécies livres na solução do solo.

Os teores de argila obtidos para as 26 amostras de solo empregando o método padrão e o método utilizado rotineiramente pela CIDASC são apresentadas na Tabela 5.

**Tabela 5.** Teores de argila obtidos pelo método padrão<sup>a</sup> e pelo método empregado no laboratório da CIDASC<sup>b</sup>.

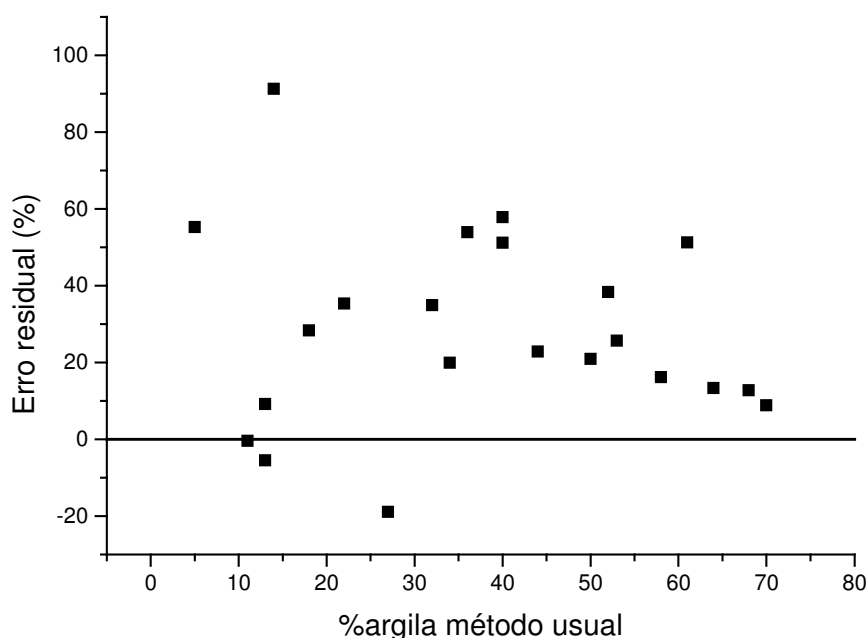
Amostra	%(arg ± s) <sup>a</sup>	%arg <sup>b</sup>	Amostra	%(arg ± s)	%arg <sup>b</sup>
1	3,22±0,08	5	14	26,46±1,09	40
2	1,23±0,26	9	15	25,34±4,53	40
3	11,04±0,10	11	16	64,33±0,89	70
4	11,91±0,98	13	17	35,82±4,42	44
5	7,32±0,53	14	18	41,35±2,96	50
6	13,75±0,77	50	19	37,59±1,95	52
7	14,02±0,09	18	20	42,18±4,00	53
8	52,67±2,08	21	21	39,66±1,01	57
9	16,25±0,03	22	22	49,92±4,17	58
10	33,29±4,66	27	23	40,33±2,38	61
11	15,88±1,12	28	24	23,71±1,88	32
12	28,35±1,44	34	25	56,47±1,23	64
13	23,38±3,38	36	26	60,32±3,67	68

Um dos objetivos do trabalho também é a comparação entre o teor de argila determinado pelo método padrão e o teor de argila obtido pelo método usual do laboratório. O gráfico abaixo (Fig. 4) mostra essa correlação.



**Figura 4.** Curva comparativa entre os teores de argila obtidos pelo método padrão e pelo método utilizado na CIDASC.

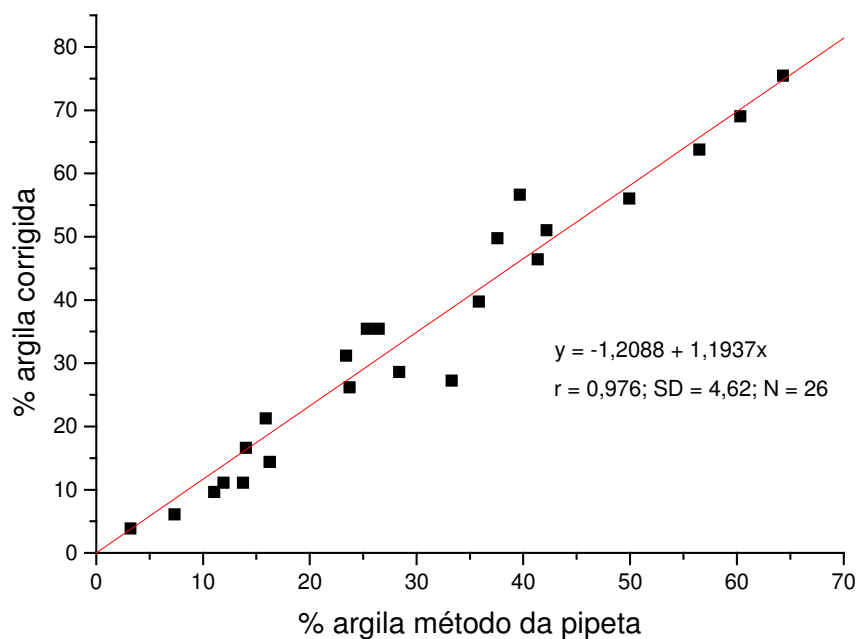
Percebe-se analisando a Tabela 5 e as Figuras 4 e 5 os erros do método empregado na CIDASC em relação ao método da pipeta. Os valores do teor de argila estão superestimados numa média de 32,5% em relação aos valores obtidos pelo método da pipeta. A grande fonte de erro é que cada dispersante produz uma curva *Variação de densidade em função do teor de argila* diferente (diferentes inclinações, diferentes variações de densidade, diferentes coeficientes de correlação). Uma curva de calibração feita com um determinado dispersante não pode ser usada para avaliar o teor de argila de solos dispersos com outro dispersante. Pois é exatamente isso que é feito: a curva de calibração que é utilizada foi construída com hidróxido de sódio  $6,68\text{g L}^{-1}$  como dispersante e o dispersante que está sendo usado é o hexametáfosfato de sódio  $40\text{ g L}^{-1} + \text{Na}_2\text{CO}_3\text{ }8,0\text{ g L}^{-1}$ .



**Figura 5.** Erro relativo do método empregado no laboratório da CIDASC em relação ao método da pipeta.

Para fins de comparação pode-se fazer o caminho inverso: através dos valores obtidos pelo método usual determina-se qual foi a variação de densidade obtida, e, com esse valor encontra-se o teor de argila utilizando a curva correspondente ao dispersante utilizado. Essa comparação pode ser acompanhada pelo gráfico da figura 6. Percebe-se que também há uma certa superestimativa do teor de argila em relação ao padrão. Porém, o desvio médio relativo ao método padrão foi consideravelmente menor (+12,2%) comparado ao método usual (32,5%) que utilizou a curva de calibração inadequada. É certo também que valores superestimados em média de 12,2% do valor correto não são adequados. Esse erro também alto pode ser explicado pelo fato de que para a construção das curvas de calibração foram utilizadas (em virtude do pouco tempo) um número pequeno de amostras, 26. Assim pode-se observar que o gráfico obtido reflete muito as características individuais de cada solo utilizado, o que não é desejável, pois mesmo solos com porcentagem iguais não vão gerar necessariamente variações de densidade idênticas, visto que cada amostra tem

sua própria composição química e mineralógica que afetam a facilidade/dificuldade de dispersão da argila.

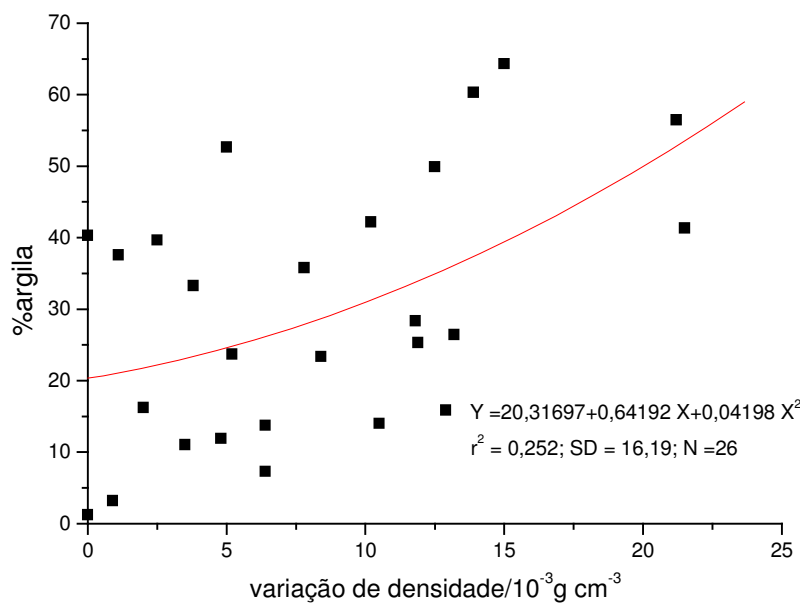


**Figura 6.** Curva comparativa entre os teores de argila obtidos pelo método padrão e pelo método usual do laboratório corrigido pela curva relativa ao dispersante utilizado.

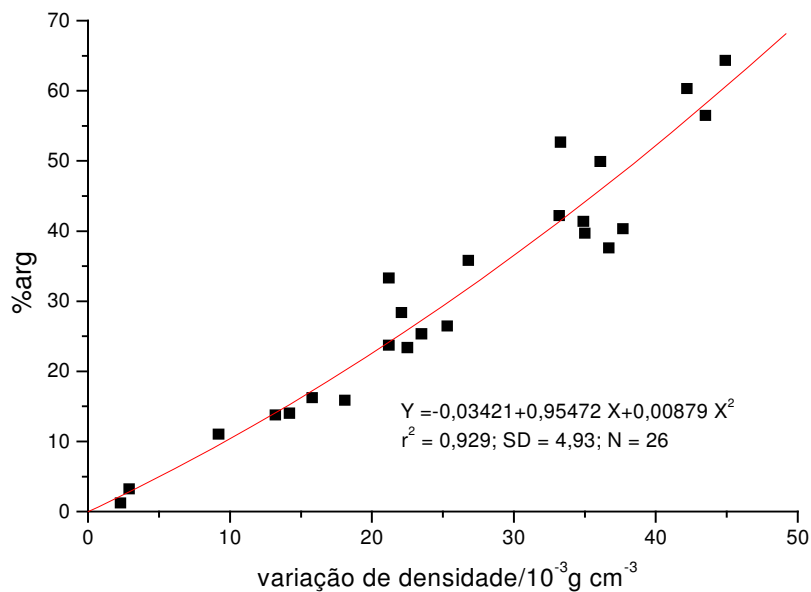
Esse problema é minimizado quando se utiliza um grande número de amostras, de maneira a obter uma curva com a composição química mais representativa dos solos que serão analisados na região de atuação do laboratório.

As figuras 7 a 22 mostram as correlações entre a variação de densidade e o teor de argila dos solos. Apesar da variação de densidade ser uma função do teor de argila da amostra e não o contrário, essa forma de curva foi escolhida para que o desvio padrão calculado pelo software já representasse esse valor em relação ao teor de argila e não na variação de densidade. A densidade lida no densímetro está numa escala de 0 a 100, onde a leitura zero corresponde a densidade da água à 20°C (aprox. 1 g cm<sup>-3</sup>) e a leitura 100 corresponde a uma densidade de

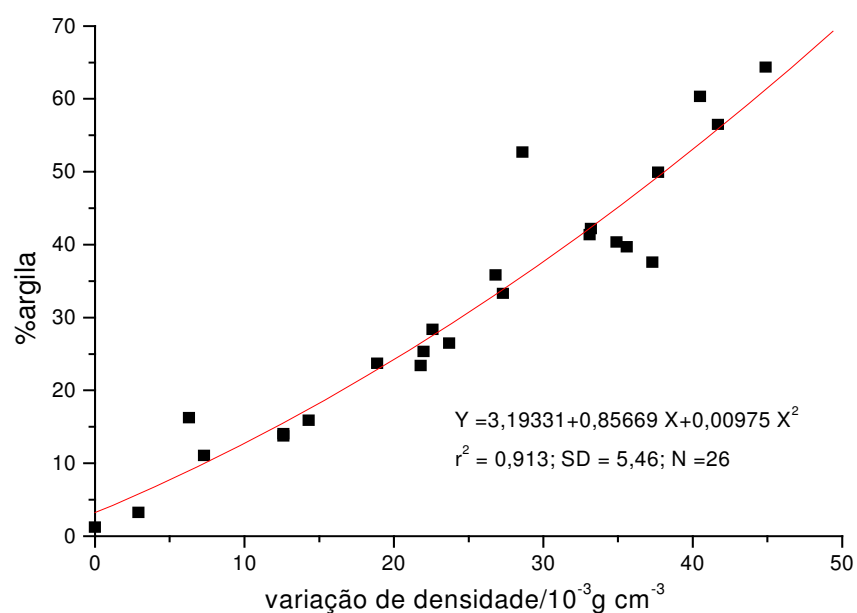
1,100 g cm<sup>-3</sup>. Por exemplo, uma variação de densidade de 20 corresponde a uma variação de 0,020 g cm<sup>-3</sup> entre a solução dispersante e a suspensão.



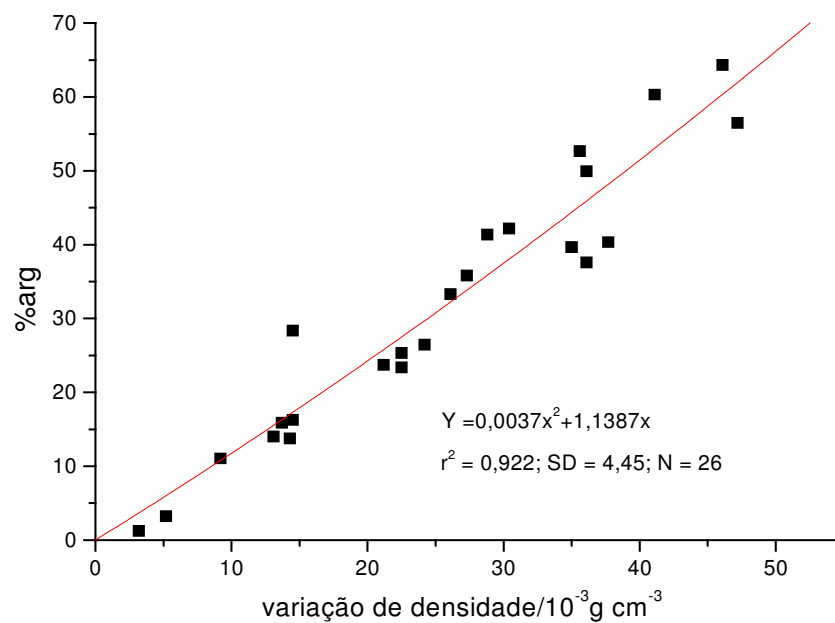
**Figura 7.** Correlação entre teor de argila e variação de densidade empregando água como dispersante



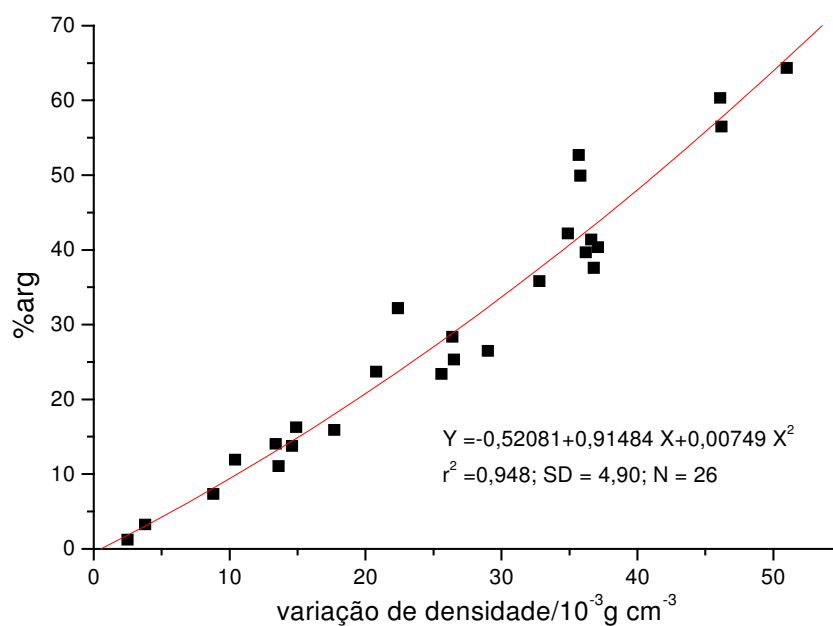
**Figura 8.** Correlação entre teor de argila e variação de densidade empregando [NaPO<sub>3</sub>]<sub>6</sub> 20,0g L<sup>-1</sup> como dispersante.



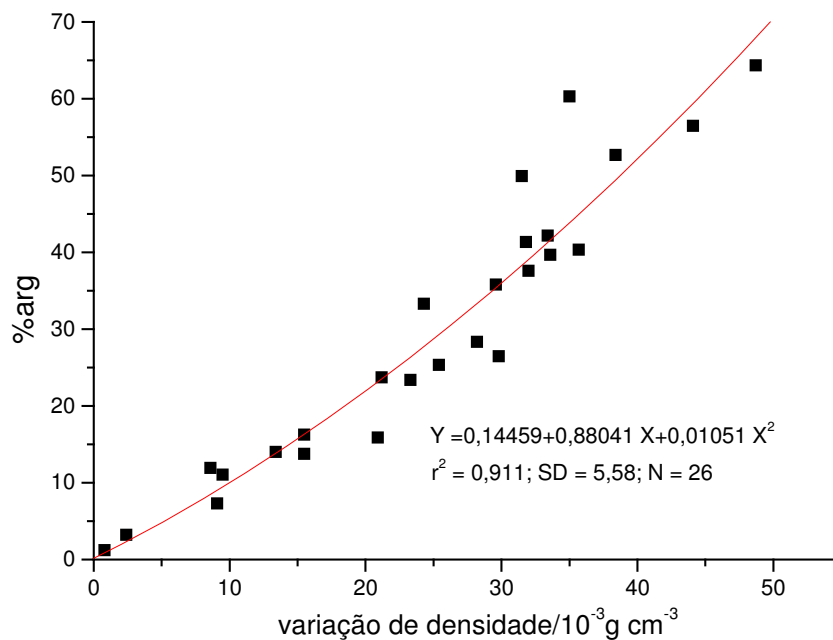
**Figura 9.** Correlação entre teor de argila e variação de densidade empregando  $[\text{NaPO}_3]_6$  40,0g L<sup>-1</sup> como dispersante.



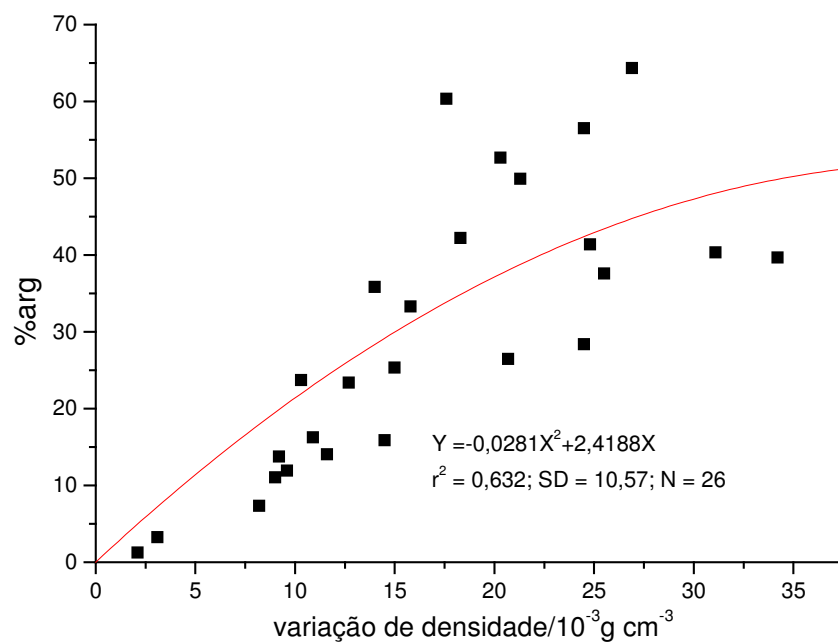
**Figura 10.** Correlação entre teor de argila e variação de densidade empregando  $[\text{NaPO}_3]_6$  60,0g L<sup>-1</sup> como dispersante.



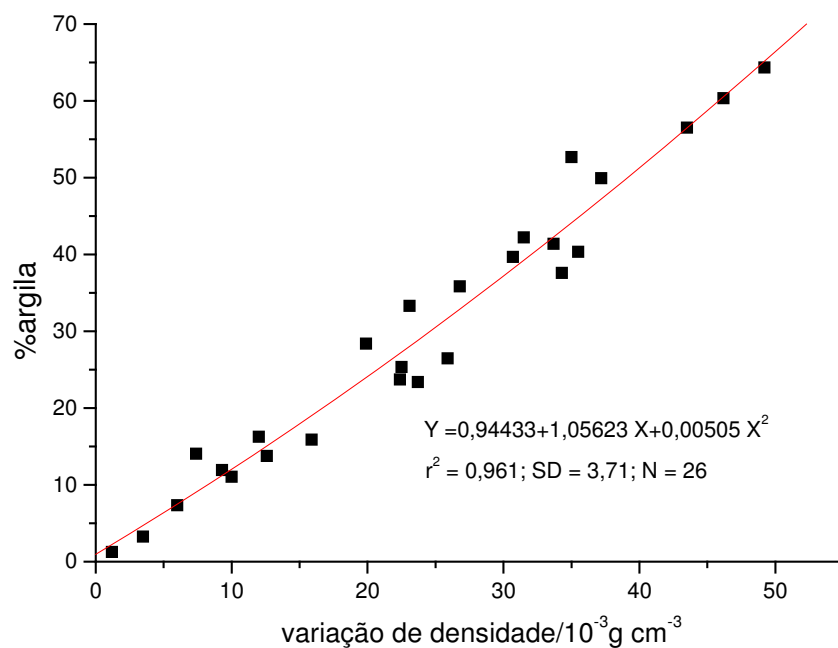
**Figura 11.** Correlação entre teor de argila e variação de densidade empregando NaOH 6,68g L<sup>-1</sup> como dispersante.



**Figura 12.** Correlação entre teor de argila e variação de densidade empregando NaOH 20,0 g L<sup>-1</sup> como dispersante.

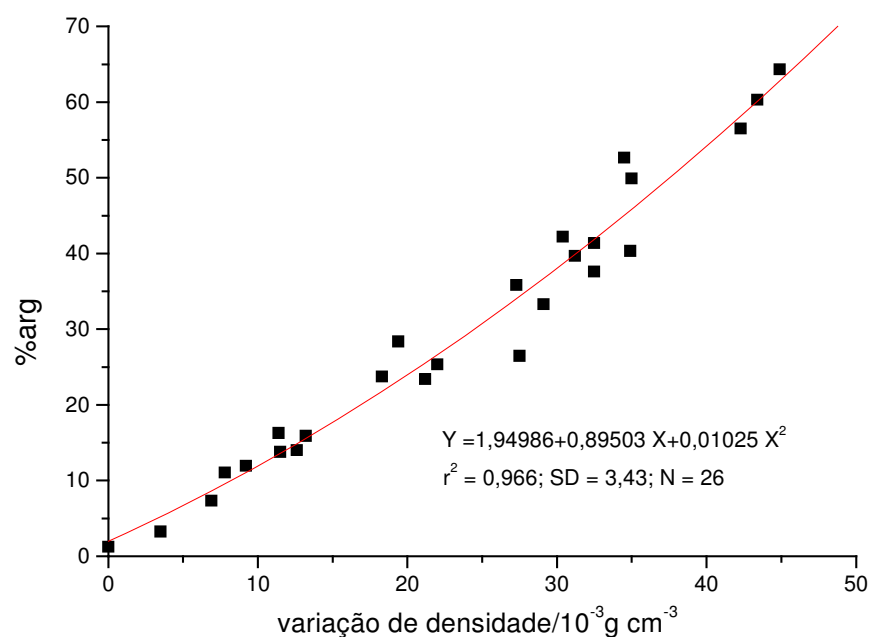


**Figura 13.** Correlação entre teor de argila e variação de densidade empregando NaOH 40,0 g L<sup>-1</sup> como dispersante.

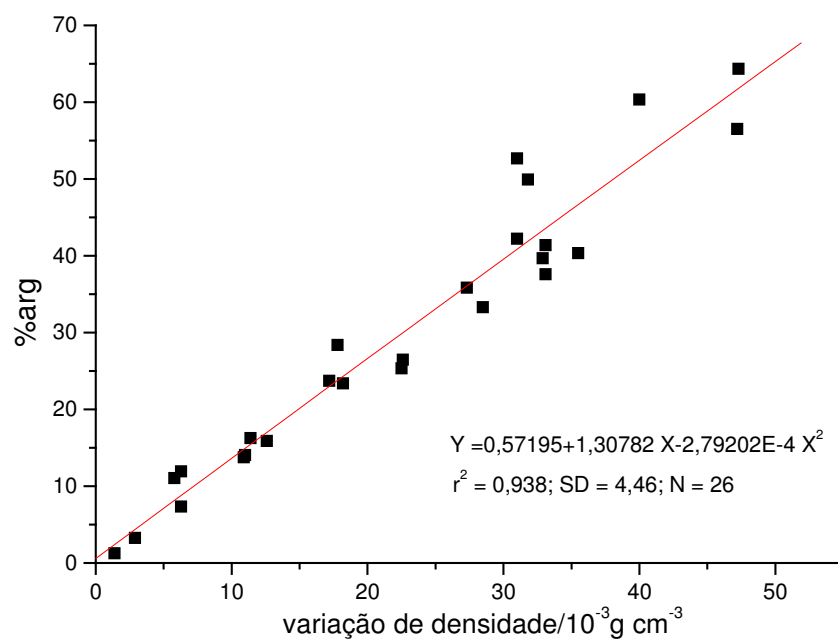


**Figura 14.** Correlação entre teor de argila e variação de densidade empregando NaOH 6,68g L<sup>-1</sup> + [NaPO<sub>3</sub>]<sub>6</sub> 20g L<sup>-1</sup> como dispersante.

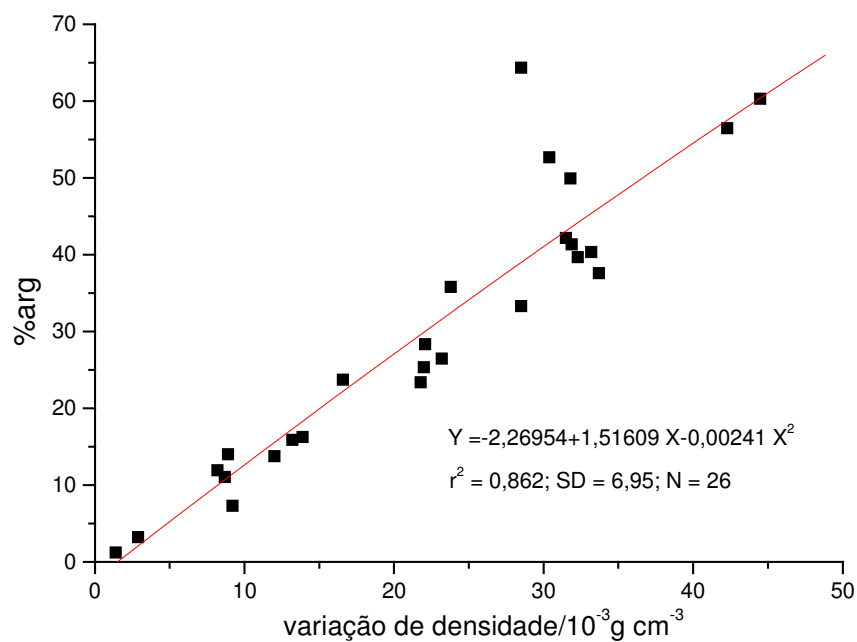




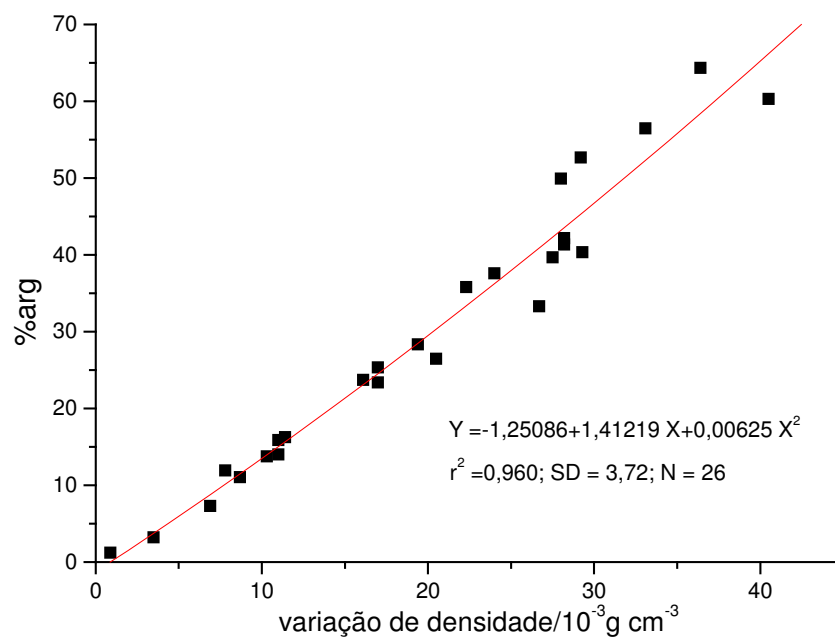
**Figura 15.** Correlação entre teor de argila e variação de densidade empregando NaOH 6,68g L<sup>-1</sup> + [NaPO<sub>3</sub>]<sub>6</sub> 40,0g L<sup>-1</sup> como dispersante.



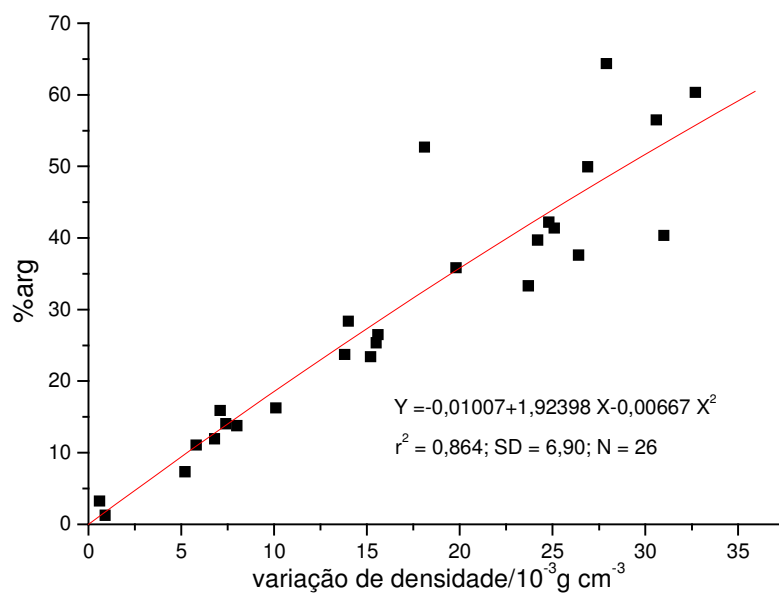
**Figura 16.** Correlação entre teor de argila e variação de densidade empregando NaOH 6,68g L<sup>-1</sup> + [NaPO<sub>3</sub>]<sub>6</sub> 60,0g L<sup>-1</sup> como dispersante.



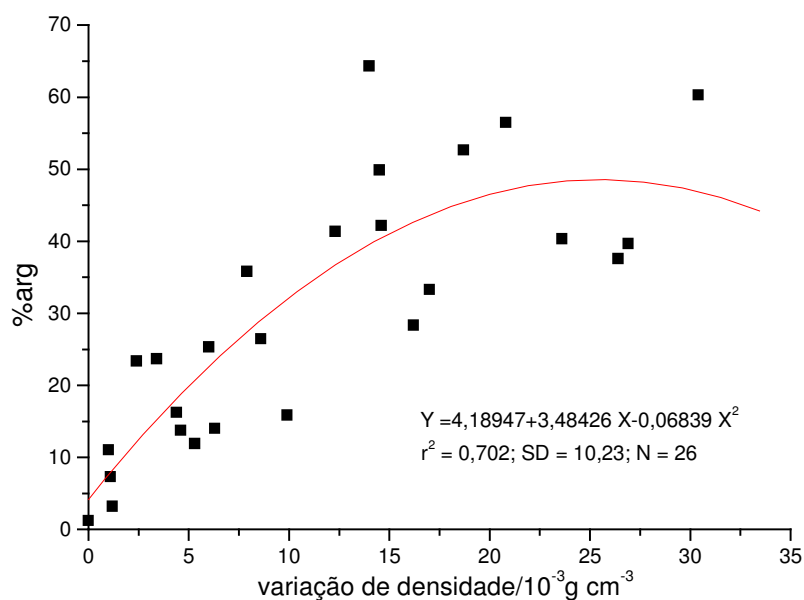
**Figura 17.** Correlação entre teor de argila e variação de densidade empregando NaOH 20,0g L<sup>-1</sup> + [NaPO<sub>3</sub>]<sub>6</sub> 20,0g L<sup>-1</sup> como dispersante.



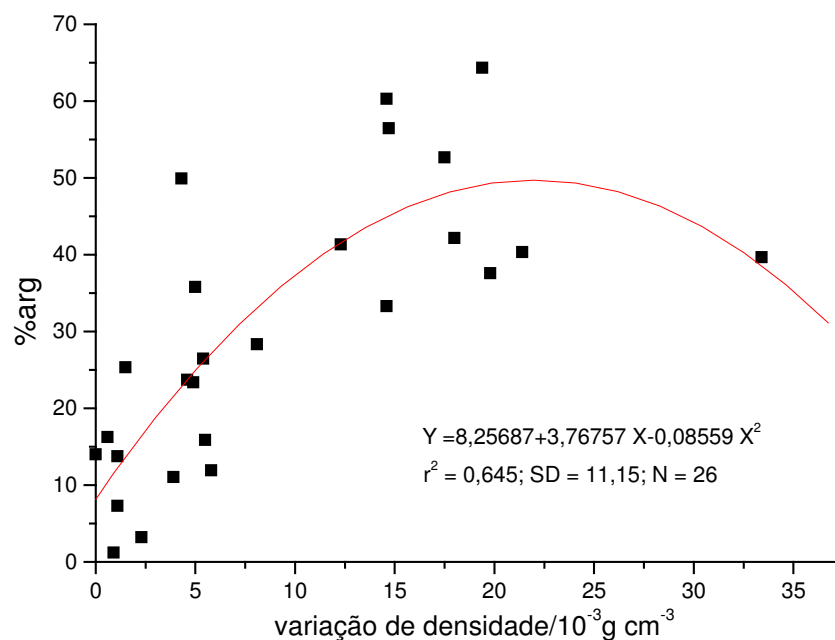
**Figura 18.** Correlação entre teor de argila e variação de densidade empregando  $\text{NaOH } 20,0\text{g L}^{-1} + [\text{NaPO}_3]_6 40,0\text{g L}^{-1}$  como dispersante.



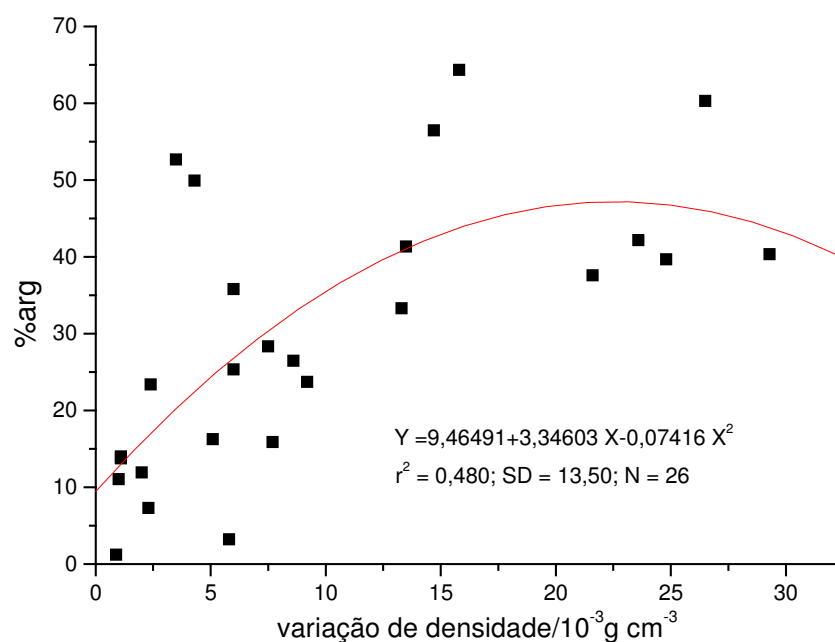
**Figura 19.** Correlação entre teor de argila e variação de densidade empregando  $\text{NaOH } 20,0\text{g L}^{-1} + [\text{NaPO}_3]_6 60,0\text{g L}^{-1}$  como dispersante.



**Figura 20.** Correlação entre teor de argila e variação de densidade empregando  $\text{NaOH } 40,0\text{g L}^{-1} + [\text{NaPO}_3]_6 20,0\text{g L}^{-1}$  como dispersante.



**Figura 21.** Correlação entre teor de argila e variação de densidade empregando NaOH 40,0g L<sup>-1</sup> + [NaPO<sub>3</sub>]<sub>6</sub> 40,0g L<sup>-1</sup> como dispersante.



**Figura 22.** Correlação entre teor de argila e variação de densidade empregando NaOH 40,0g L<sup>-1</sup> + [NaPO<sub>3</sub>]<sub>6</sub> 60,0g L<sup>-1</sup> como dispersante.

A Tabela 6 resume os resultados dos gráficos obtidos empregando as diferentes soluções dispersantes investigadas neste estudo.

**Tabela 6.** Coeficientes de correlação ( $R^2$ ) e desvios padrões (SD) para cada solução dispersante utilizada.

Dispersante ( $\text{g L}^{-1}$ )	$R^2$	SD	Dispersante ( $\text{g L}^{-1}$ )	$R^2$	SD
Dispersão em água	0,252	16,19	NaOH 6,68 + $(\text{NaPO}_3)_6$ 40,0	0,966	3,43
$(\text{NaPO}_3)_6$ 20,0	0,929	4,93	NaOH 6,68 + $(\text{NaPO}_3)_6$ 60,0	0,938	4,64
$(\text{NaPO}_3)_6$ 40,0	0,913	5,46	NaOH 20,0 + $(\text{NaPO}_3)_6$ 20,0	0,862	6,95
$(\text{NaPO}_3)_6$ 60,0	0,922	5,14	NaOH 20,0 + $(\text{NaPO}_3)_6$ 40,0	0,960	3,72
NaOH 6,68	0,948	4,90	NaOH 20,0 + $(\text{NaPO}_3)_6$ 60,0	0,864	6,90
NaOH 20,0	0,911	5,58	NaOH 40,0 + $(\text{NaPO}_3)_6$ 20,0	0,702	10,23
NaOH 40,0	0,632	10,57	NaOH 40,0 + $(\text{NaPO}_3)_6$ 40,0	0,645	11,15
NaOH 6,68 + $(\text{NaPO}_3)_6$ 20,0	0,961	3,71	NaOH 40,0 + $(\text{NaPO}_3)_6$ 60,0	0,480	13,50

Observa-se que os dispersantes que produziram as melhores resultados (melhores coeficientes de correlação e menores desvios padrões) foram NaOH 6,68 +  $(\text{NaPO}_3)_6$  40,0 ( $R^2 = 0,966$  e DP = 3,43), NaOH 6,68 +  $(\text{NaPO}_3)_6$  20,0 ( $R^2 = 0,961$  e DP = 3,71) e NaOH 20,0 +  $(\text{NaPO}_3)_6$  40,0 ( $R^2 = 0,960$  e DP = 3,72). Estes resultados confirmam a idéia inicial do trabalho de que uma mistura entre os dois dispersantes produziria uma melhor dispersão média das amostras do que soluções somente com um dos dispersantes. De fato, soluções somente com hidróxido de sódio e hexametáfosfato não produziram resultados satisfatórios. As três melhores soluções dispersantes possuem concentração final de sódio de 0,727, 0,447 e 1,060 mol  $\text{L}^{-1}$ , respectivamente (lembrando que há 7,94 g de carbonato de sódio anidro para cada 35,7 g de hexametáfosfato de sódio). Percebe-se que são concentrações bastante diferentes para resultados praticamente iguais, fato este indicativo que não é somente o íon sódio que influencia no processo de dispersão, mas também seu contra-íon. Tanto o íon hidróxido, o íon hexametáfosfato e o íon carbonato atuam na neutralização das espécies ácidas presentes no solo ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , etc) e também para que haja aumento das cargas negativas na superfície das partículas coloidais, através da

adsorção destas espécies. Já o sódio atua na formação da dupla camada difusa em torno das partículas coloidais negativamente carregadas.

Pode também ser visto que os resultados obtidos somente com hexametáfosfato de sódio como dispersante produziram resultados parecidos, independentemente da concentração. Já o mesmo não pode ser dito com relação ao hidróxido de sódio, que apresentou resultados consideravelmente piores a medida em que a concentração aumentou. Nota-se ainda que os piores resultados são os que possuem NaOH  $1\text{ mol L}^{-1}$  na solução dispersante e de um modo geral aquelas que estão muito concentradas em relação às melhores soluções dispersantes. Esse fato pode ser mais bem observado através dos resultados apresentados na Tabela 7, onde para cada amostra foi calculado o coeficiente de correlação linear entre a variação de densidade e a concentração total de sódio das soluções dispersantes. De certa forma esse resultado já era esperado, visto que o aumento excessivo da força iônica do meio dispersor leva à contração da dupla camada difusa e conseqüentemente à floculação.

**Tabela 7.** Coeficiente de correlação linear entre variação de densidade e a concentração total de sódio da solução dispersante.

Amostra	R	Amostra	R
1	-0,617	14	-0,895
2	-0,491	15	-0,878
3	-0,853	16	-0,843
4	-0,831	17	-0,867
5	-0,779	18	-0,879
6	-0,904	19	-0,873
7	-0,810	20	-0,765
8	-0,880	21	-0,686
9	-0,744	22	-0,869
10	-0,396	23	-0,778
11	-0,898	24	-0,822
12	-0,840	25	-0,840
13	-0,891	26	-0,710

A dispersão das amostras somente em água indica que a suspensão obtida não contém toda a argila presente nas amostras (ou seja, grande parte encontra-se floculada) visto que as variações de densidade para todas elas ficaram bem abaixo das variações de densidade obtidas com o melhor dispersante ( $R^2=0,966$ ). Admitindo-se que essas variações sejam as máximas para cada amostra, ou seja, admitindo que esse dispersante tenha dispersado toda a argila, pode-se calcular o grau de floculação da argila, que é a razão entre a quantidade de argila dispersa em água e a quantidade total de argila presente na amostra (obtido pelo método padrão). O grau de floculação é um indicativo do grau de estabilidade dos agregados, e, portanto, uma medida da dificuldade de dispersão. Portanto, quanto maior o grau de floculação, mais estável será o agregado e maior será a dificuldade de dispersão. Foram realizadas correlações entre o grau de floculação das amostras dispersas em água e o pH medido em água, concentrações de sódio, potássio, alumínio, cálcio, magnésio, fósforo e teor de matéria orgânica. Os resultados são resumidos na Tabela 8.

**Tabela 8.** Correlação entre propriedades físico-químicas e o grau de floculação.

Grau de floculação em função de:	Coeficiente de correlação linear (R)
pH em água	-0,557
[Na <sup>+</sup> ] + [K <sup>+</sup> ]	-0,438
[Al <sup>3+</sup> ] + [Ca <sup>2+</sup> ] + [Mg <sup>2+</sup> ]	-0,668
P(HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	-0,624
Matéria orgânica	0,547

Apesar dos valores dos coeficientes de correlação serem bastante ruins, basta apenas para motivo de discussão analisar o sinal deste.

A correlação negativa entre o grau de floculação e o pH em água já era esperada, pois o aumento do pH tende a aumentar a carga negativa na superfície das partículas coloidais de argila e, com isso, promover uma melhor dispersão.

Sódio e potássio, por formarem complexos de esfera externa com a superfície das partículas coloidais e com isso aumentando a espessura da dupla

camada, são reconhecidamente dispersantes. Por isso, com o aumento na concentração destes elementos, esperar-se-ia uma diminuição no grau de floculação, fato que realmente ocorre.

Já o alumínio, cálcio e magnésio, em decorrência da carga, tenderiam a comprimir a dupla camada e assim levar o sistema a flocular, ou seja, estes íons são floculantes. O fato de a correlação não ter sido positiva deve-se ao fato que na concentração em que esses íons se encontram nas amostras eles ainda não estão agindo como floculantes, mas sim como dispersantes, auxiliando na formação da dupla camada difusa. Parece contraditório, mas na verdade existe uma concentração de eletrólito ideal que leva a um máximo de dispersão, como já explicado anteriormente. Se não fosse assim, não seria necessário adicionar eletrólito algum para provocar a dispersão completa da argila dos solos, ou seja, os eletrólitos já presentes na amostra seriam suficientes para estabilizar a suspensão. Isso tanto não é verdade que as amostras dispersas em água apresentaram teores de argila em suspensão muito baixos, ou seja, altos graus de floculação.

A presença de fosfatos já foi referida como uma espécie que é quimissorvida pela superfície das partículas coloidais, aumentando a carga negativa sobre elas. O efeito é idêntico ao causado pelo aumento do pH, confirmando assim a correlação negativa do teor de fósforo com o grau de floculação<sup>19</sup>.

Vários trabalhos já confirmaram o poder cimentante da matéria orgânica, produzindo assim agregados muito estáveis. Esse poder agregante se deve à forte interação que ocorre entre grupos  $-(COO^-)$  presentes na matéria orgânica e os grupos funcionais de superfície dos óxidos e argilominerais:  $-(Al, Si, Fe, Mg)OH$ , formando complexos organometálicos<sup>6</sup>. Portanto, o aumento do teor de matéria orgânica tende a aumentar o grau de floculação, fato este que também pode ser confirmado pela correlação positiva obtida.



## 5. Conclusões

A avaliação das dezesseis soluções dispersantes deixa claro que concentrações muito altas não trazem estabilidade para a suspensão: ou produzem floculação/coagulação muito rapidamente ou simplesmente não dispersam as amostras. Ficou claro também que concentrações muito baixas dos dispersantes não foram eficazes na estabilização das suspensões. Tais conclusões adequam-se à teoria comumente utilizada para explicar a estabilização de dispersões coloidais estabilizadas eletrostaticamente: a teoria da formação da dupla camada difusa elétrica. As melhores soluções dispersantes foram aquelas com concentração intermediária tanto de hidróxido de sódio quanto de hexametáfosfato de sódio. São elas: NaOH 6,68 + (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> 40,0 ( $R^2 = 0,966$  e SD = 3,43), NaOH 6,68 + (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> 20,0 ( $R^2 = 0,961$  e SD = 3,71) e NaOH 20,0 + (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> 40,0 ( $R^2 = 0,960$  e SD = 3,72).

As correlações feitas entre o grau de floculação das amostras dispersas em água e as propriedades físico-químicas destas também apresentaram resultados que, embora não tenham sido bons quanto ao valor numérico (fato que poderia ser melhor evidenciado pelo aumento no número de amostras), confirmam a tendência a maior ou menor dispersibilidade das amostras em função destas características.

Conclui-se também que os resultados obtidos pelo método rotineiramente utilizado pelo laboratório da CIDASC não estão trazendo resultados adequados, fato que pode trazer conseqüências errôneas na interpretação de fósforo assimilável do solo, que é o principal motivo pelo qual a determinação do teor de argila no solo é tão importante. A principal fonte de erro está no fato de se utilizar um determinado dispersante e não utilizar a curva de calibração correspondente a este, mas sim a outro, pois, como visto, as curvas feitas com cada dispersante mostraram-se muito diferentes uma da outra.

Por fim, sugere-se que seja adotado como dispersante uma das três soluções que apresentou melhor dispersão média da fração argila das amostras. Uma melhora ainda maior nos resultados de alguma das curvas de calibração

pode ser obtida se forem incrementados mais pontos à curva, principalmente de amostras com teor de argila superior a 45%. Resta ainda dizer que, pelo fato de que muitas amostras têm de ser analisadas todos os dias, as curvas de calibração para a determinação rápida do teor de argila das amostras são realmente necessárias. Entretanto, como não se fazem pré-tratamentos das amostras para melhorar a dispersibilidade destas, os resultados obtidos pelas curvas de calibração sempre virão acompanhadas de um erro, que, como já dito, pode ser minimizado pelo aumento do número de amostras utilizadas na construção da curva de calibração.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - Fundamentos de Química do Solo. 2ª Ed. / Egon José Meurer,  
Editor. Porto Alegre: Gênese, 2004-11-09
- 2 - Buckman, Harry O; Natureza e Propriedades dos Solos, 3ª Ed./Rio de Janeiro,  
Freitas Bastos, 1974.
- 3 - Vieira, Lúcio Salgado; Manual da Ciência do Solo. São Paulo, Ed. Agronômica  
Ceres, 1975.
- 4 – Batista, Gualter Barbas; Resumos de Pedologia, Universidade Nova de Lisboa,  
versão 0.02, Lisboa, 2000.
- 5 – Kraus, E. Henry; Mineralogy - An Introduction to the Study of Minerals and  
Crystals. 5<sup>th</sup> Edition /, McGraw-Hill Book Company, 1959.
- 6 - G. Dufranc; S. C. F. Dechen; S. S. Freitas; O. A. Camargo; Atributos físicos,  
químicos e biológicos relacionados com a estabilidade de agregados de dois  
latossolos em plantio direto no Estado de São Paulo. Rev. Bras. Ciênc. Solo vol.  
28 nº 3, 2004.
- 7 - KOHNKE, H. Soil physics. New York, Mc Graw-Hill, 1968.
- 8 - P.W. Atkins, Duward F. Shiver, Cooper H. Langford; Inorganic Chemistry, 1<sup>o</sup>  
ed.
- 9 - Napper, D. H.; Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions, 1<sup>st</sup> Edition /  
London, Academic Press, 1983.

10 - Shaw, Duncan James; Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies, tradução: Juan Heinrich Maar. São Paulo, Edgard Blücher, 1975.

11 - Manual de Métodos de Análise de Solos, EMBRAPA - Centro Nacional de Pesquisa de Solos - 2. ed. Ver. Atual. Rio de Janeiro , 1997.

12 - BARBERIS E.; MARSAN F.A.; BOERO V.; ARDUINO E. Aggregation of Soil Particles by Iron-oxides in Various Size Fractions of Soil B-Horizons. Journal of Soil Science, 2004.

13 - M. A. Martinez-Gamiño; P. M. Walthall. Propriedades Físicas, Químicas Y Mineralógicas en el Encostramiento de Suelos de México Y Louisiana, EU. Terra, vol. 18, nº3, 2000.

14 – SANTOS NETO, Pedro Murieta; MANSO, Edison de Almeida; SOUZA, Newton Moreira de; LINS, Amaro Henrique. Análise Granulométrica dos Solos de Brasília pelo Granulômetro a Laser. Dissertação (mestrado em Geotecnia) – Universidade de Brasília, 2002.

15 - Hunter, Robert J.; Foundations of Colloid Science, Vol. 1 / New York, Oxford University Press, 1987.

16 – EDWARDS, A P. & BREMER, J.M. Microaggregates in soil. J. Soil Sci., vol. 18, 1967.

17 – JANCKZUK, B.; BIALOPIOTROWICZ, A.; ZDZIENNICKA, M.; HAJNOS, M. & JÓZEFACIUK, G. The influence of soil clay constituents on surface free energy of clay fractions. J. Soil Sci., vol 43, 1992.

18 - BARTOLI, F.; PHILIPPY, R. & BURTIN, G. Poorly ordered hydrous Fe oxides, colloidal dispersion and soil aggregation. I. Modification of silty soil aggregation with Fe (III) polycations and modelhumic macromolecules. J. Soil Sci. Vol. 43, 1992b.

19 - LIMA, José M.; ANDERSON, Sharon J. & CURI, Nilton. Phosphate-Induced Clay Dispersion as Related to Aggregate Size and Composition in Hapludoxs. Soil Science Society of America Journal vol. 64, 2000.